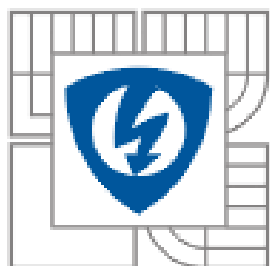


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

PŘÍPRAVA NANOSTRUKTUR S VYUŽITÍM NANOPORÉZNÍ MASKY

PREPARATION OF NANOSTRUCTURES USING NANOPOROUS TEMPLATE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

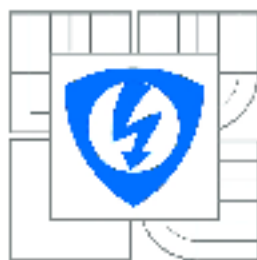
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MATEJ DZURO

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. JANA DRBOHLAVOVÁ, PH.D.

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Matej Dzuro

ID: 125411

Ročník: 3

Akademický rok: 2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Příprava nanostruktur s využitím nanoporézní masky

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Připravte optický senzor tvořený kvantovými tečkami oxidu titaničitého elektrochemickou cestou pomocí nanoporézní masky oxidu hlinitého. Následně povrch kvantových teček modifikujte zlatou vrstvou procesem napařování opět s využitím nanoporézní masky. Charakterizujte fyzikální parametry senzoru pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Ohodnoťte fluorescenční vlastnosti takto připraveného senzoru pomocí fluorescenčního spektrometru. Ověřte vliv žihání nanostruktur na výsledné fluorescenční vlastnosti a zjistěte optimální způsob přípravy pro dosažení nejintenzivnější fluorescence.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 6.2.2012

Termín odevzdání: 31.5.2012

Vedoucí práce: Ing. Jana Drbohlavová, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt:

Cieľom práce je elektrochemicky pripraviť optický senzor pozostávajúci z TiO_2 kvantových bodiek (ďalej len QDs) pomocou nanoporéznej šablóny z Al_2O_3 a následne upraviť povrch QDs naparením zlatej vrstvy opäť pomocou nanoporéznej šablóny. Tento jednoduchý, lacný a rýchly prístup poskytuje homogénne a veľmi dobre usporiadané rozloženie oboch typov nanoštruktúr na povrchu. Konečným cieľom je charakterizovať fyzikálne parametre a fluorescenčné vlastnosti TiO_2/Au snímača určeného pre optickú detekciu biomolekúl, ako sú DNA a proteíny.

Abstract:

The aim of the work described in this paper is to prepare electrochemically an optical sensor consisting of TiO_2 quantum dots (QDs) using nanoporous Al_2O_3 template in the first step and to modify the surface of QDs with gold layer by evaporation process, again using nanoporous template, in the second step. This easy, cheap and rapid approach provides homogenous and highly ordered distribution of both nanostructures on substrate. The final objective is to characterize the physical parameters and fluorescent properties of TiO_2/Au sensor designed for optical detection of biomolecules such as DNA and proteins.

Kľúčové slová:

Nanoštruktúra, anodizácia, šablóna, anodizovaný oxid hliníka, senzor, naparovanie zlata, fluorescencia, kvantové bodky

Keywords:

Nanostructure, anodization, template, anodized aluminium oxide, sensor, gold evaporation, fluorescence, quantum dots

Bibliografická citácia diela:

DZURO, M. Příprava nanostruktur s využitím nanoporézní masky. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 38 s. Vedúca bakalárskej práce Ing. Jana Drbohlavová, Ph.D..

Prehlásenie:

Prehlasujem, že som túto vysokoškolskú kvalifikačnú prácu vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce, s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry.

Ako autor uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto bakalárskej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, a nezasiahol som nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Zb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia § 152 trestného zákona č. 140/1961 Zb.

V Brne dňa 31. 5. 2012

.....
podpis autora

PodĎakovanie:

Ďakujem vedúcej bakalárskej práce Ing. Jane Drbohlavovej, Ph.D. za metodické a cielene orientované vedenie a odborné rady pri spracovaní práce a členom tímu projektu NANOTEAM za odbornú pomoc pri realizovaní experimentov.

V Brne dňa 31. 5. 2012

.....
podpis autora

OBSAH

ZOZNAM OBRÁZKOV.....	- 6 -
ÚVOD	- 8 -
1 VÝROBA NANOŠTRUKTÚROVANÝCH POVRCHOV.....	- 9 -
1.1 ŠABLÓNA Z MEMBRÁNY ANODIZOVANÉHO OXIDU HLINÍKA.....	- 9 -
1.1.1 <i>Príprava AAO</i>	- 10 -
1.2 PODMIENKY PRI VÝROBE NANOŠTRUKTÚROVANÝCH POVRCHOV	- 10 -
1.3 LEPTANIE	- 11 -
2 RÔZNE NANOŠTRUKTÚRY	- 12 -
2.1 NANOBOVKY	- 12 -
2.1.1 <i>Kvantové body</i>	- 14 -
2.2 NANOSTŤPIKY	- 14 -
2.3 NANOTRUBIČKY.....	- 15 -
3 MODIFIKÁCIA NANOŠTRUKTÚR NAPARENÍM ZLATA	- 16 -
4 CHARAKTERIZÁCIA VLASTNOSTÍ NANOŠTRUKTÚR	- 17 -
4.1 SKENOVACIA ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA (SEM)	- 17 -
4.2 ENERGIOVO-DISPERZNÁ RENTGENOVÁ SPEKTROSKOPIA (EDX).....	- 17 -
4.3 FLUORESCENČNÁ SPEKTROSKOPIA	- 17 -
5 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	- 18 -
5.1 PRACOVISKO, POUŽITÉ ZARIADENIA A MATERIÁL	- 18 -
5.2 PRÍPRAVA VRSTIEV TITANU A HLINÍKA	- 19 -
5.3 PRÍPRAVA KVANTOVÝCH BODIEK ANODICKOU OXIDÁCIU	- 19 -
5.4 MODIFIKÁCIA POVRCHU KVANTOVÝCH BODIEK ZLATOM.....	- 20 -
5.5 CHARAKTERIZÁCIA FYZIKÁLNYCH PARAMETROV POMOCOU SEM	- 20 -
5.6 ANALÝZA CHEMICKÉHO ZLOŽENIA.....	- 20 -
5.7 CHARAKTERIZÁCIA OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	- 20 -
6 VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	- 21 -
6.1 URČENIE IDEÁLNYCH PODMIENOK NA VÝROBU QDs.....	- 21 -
6.2 MODIFIKÁCIA QDs NAPARENÍM ZLATA	- 29 -
7 ZÁVER	- 35 -
8 POUŽITÁ LITERATÚRA	- 36 -
9 ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK	- 38 -

Zoznam obrázkov

Obrázok 1: AAO šablóna	- 9 -
Obrázok 2: Pole TiO_2 nanobodiek	- 12 -
Obrázok 3: Hlavné kroky pri výrobe TiO_2 nanobodiek.....	- 13 -
Obrázok 4: Nanotrubičky z oxidu titaničitého	- 15 -
Obrázok 5: Proces výroby TiO_2 nanobodiek a naparovania Au.....	- 16 -
Obrázok 6: Pracovisko.....	- 18 -
Obrázok 7: Nanobodky vytvorené pri podmienkach 1	- 21 -
Obrázok 8: Anodizačná krivka pri podmienkach 1	- 21 -
Obrázok 9: Nanobodky vytvorené pri podmienkach 2	- 22 -
Obrázok 10: Anodizačná krivka pri podmienkach 2	- 22 -
Obrázok 11: Nanobodky vytvorené pri podmienkach 3	- 23 -
Obrázok 12: Anodizačná krivka pri podmienkach 3	- 23 -
Obrázok 13: Nanobodky vytvorené pri podmienkach 4	- 24 -
Obrázok 14: Anodizačná krivka pri podmienkach 4	- 24 -
Obrázok 15: Nanobodky vytvorené pri podmienkach 5	- 25 -
Obrázok 16: Anodizačná krivka pri podmienkach 5	- 25 -
Obrázok 17: Porovnanie anodizačných kriviek pri podmienkach 1 a 2	- 26 -
Obrázok 18: Porovnanie polí nanobodiek vzniknutých pri rôznom priloženom napätí	- 27 -
Obrázok 19: Porovnanie polí nanobodiek vzniknutých pri rôznych elektrolytoch	- 27 -
Obrázok 20: AAO maska vyrobená pri 5 V, 3M H_2SO_4 a 11 °C.....	- 28 -
Obrázok 21: Kvantové bodky vytvorené pri 5 V, 3M H_2SO_4 a 11°C	- 28 -
Obrázok 22: AAO šablóna s rozšírenými pórmí	- 29 -
Obrázok 23: Naparené zlato o hrúbke 2nm a 5 nm	- 29 -
Obrázok 24: Naparené zlato o hrúbke 5 nm po úplnom odstránení AAO šablóny.....	- 30 -
Obrázok 25: Závislosť zbytkového množstva zlata na naparenej hrúbke zlata	- 31 -
Obrázok 26: Fluorescenčné spektrum vrstvy 20 nm Ti.....	- 31 -
Obrázok 27: Fluorescenčné spektrum vrstvy 150 nm Ti.....	- 32 -

<i>Obrázok 28: Fluorescenčné spektrum vrstvy nežihaného Al</i>	<i>- 32 -</i>
<i>Obrázok 29: Fluorescenčné spektrum vrstvy žihaného Al</i>	<i>- 32 -</i>
<i>Obrázok 30: Fluorescenčné spektrum nežíhaných QDs modifikovaných 5 nm zlata pred a po odčítaní spektra pozadia.....</i>	<i>- 33 -</i>
<i>Obrázok 31: Závislosť intenzity fotoluminiscencie na množstve napareného zlata.....</i>	<i>- 33 -</i>
<i>Obrázok 32: Porovnanie fluorescenčného spektra vyžíhaných QDs a Al</i>	<i>- 34 -</i>

Úvod

Vďaka svojim unikátnym fyzikálnym vlastnostiam sú nanomateriály obsahom nespočetných výskumov v ich využití v optoelektronike, mikroelektronických zariadeniach a hlavne v senzoroch, kde majú vysoký potenciál v použití pri chemickej analýze, biosenzoroch a v medicíne. Aktuálne výskumy ohľadom mikrosenzorov sa zaoberajú väčšinou novými postupmi ako zvýšiť citlivosť a zároveň znížiť rozmery senzorov za nízku cenu. Nanočastice a nanoštrukturované povrchy sú pre toto využitie ideálne.

Kvantové bodky si získali záujem vedcov vďaka ich jedinečným elektronickým a optickým vlastnostiam. Tieto vlastnosti ich robia atraktívnymi pre použitie v optických senzoroch hlavne vďaka ich fluorescenčnému efektu. Ďalšia modifikácia kvantových bodiek iným fluorescenčným materiálom ako sú vzácne kovy môže zvýšiť intenzitu ich luminiscencie a poskytnúť dostatočnú afinitu pre biomolekuly použité na funkcionalizáciu snímača.

Veľká výzva pri výrobe nanoštruktúrovaných povrchov je v jednotnosti a reprodukovateľnosti veľkosti nanoštruktúr a ich priestorového usporiadania. Toto sa dá dosiahnuť niekoľkými spôsobmi ako napríklad využitím litografických metód, pomocou ktorých sa dajú vytvoriť veľmi presné štruktúry, ale ich cena je veľmi vysoká. Rýchly, lacný a ľahko reprodukovateľný spôsob vytvorenia nanoštruktúrovaného povrchu na substrátoch sú nelitografické metódy využívajúce určitú šablónu alebo masku (tzv. template based methods).

Táto práca sa zaoberá prípravou nanoštruktúr s využitím nanoporéznej masky. Cieľom práce je zistiť optimálne parametre, ako sú napätie, teplota elektrolytu a depozičný čas, pre výrobu kvantových bodiek z oxidu titaničitého anodickou oxidáciou titánovej vrstvy cez nanoporéznu masku. Ďalej ich následná modifikácia naparením nanovrstvy zlata a charakterizácia fyzikálnych parametrov takto vytvorených štruktúr pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie a fluorescenčnej spektroskopie.

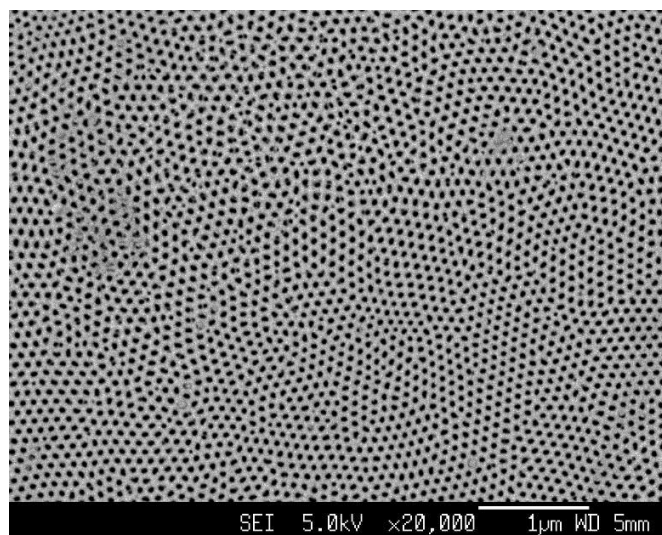
1 Výroba nanoštruktúrovaných povrchov

Výroba nanoštruktúr o veľkostiach menších ako 50 nm a tvarovanie veľkých jednotných a usporiadaných polí litografickými metódami [4] je príliš časovo náročná a zložitá. Tieto ťažkosti prinútili vedcov hľadať alternatívne postupy v nelitografických metódach.

Medzi efektívne nelitografické metódy pre prípravu nanoštruktúrovaných povrchov patria tzv. template-based methods s využitím určitej periodicky usporiadané šablóny (inými slovami masky, ev. membrány). Existuje celý rad materiálov, ktoré sa dajú využiť na tento účel. Jedným z najpoužívanějších materiálov je membrána anodizovaného oxidu hliníka (z anglického anodized aluminium oxide - AAO), ktorá obsahuje hexagonálne usporiadané polia nanopórov. Tieto samo-organizované póry sú tvorené pri starostlivo kontrolovanom procese anodizácie vysoko čistého hliníka v kyslom elektrolyte. Priemer pórov je laditeľný v širokom rozmedzí (od 3 do stoviek nm), čo robí z AAO ideálnu šablónu pre výrobu usporiadaných nanoštruktúrovaných polí [9]. Pri použití tejto šablóny bolo vyvinutých viacero nanoštruktúr ako nanobodky, nanovlákná, nanostĺpiky, nanotrubky a iné [10].

1.1 Šablóna z membrány anodizovaného oxidu hliníka

V prvotných výskumoch boli na prípravu AAO filmov používané Al fólie (Obrázok 1). Pre ďalšie aplikácie musel byť následne AAO film z tejto fólie separovaný. Tento postup nebol najvhodnejší a tak sa začala nanopórová vrstva AAO pripravovať priamo z Al filmov na kremíkových waferoch. Výskumy ukázali, že mikroštruktúra AAO pripraveného z Al filmov na polovodičových substrátoch je veľmi odlišná od tej z AAO získaného z Al fólií [9].



Obrázok 1: AAO šablóna [9]

Ak je Al film nanosený na inom kovovom filme, anodizácia má dve oxidačné fázy a to anodické oxidácie Al vrstvy a pod ňou deponovanej kovovej vrstvy. Počas prvej fázy je vytvorené nanopórové pole, ktoré je následne použité ako maska pre lokálnu anodizáciu pod

ním deponovanej kovovej vrstvy, čím je vytvorené nanoštruktúrované pole zoxidovaného kovu podľa AAO masky [9].

1.1.1Príprava AAO

Pri procese anodizácie je medzi katódou a tenkou vrstvou hliníku, ktorá slúži ako anóda, vytvorený elektrický obvod. Počas anodizácie sa najprv formuje bariérová vrstva (planar barrier film) nasledovaná vznikom pórov., To vedie k formovaniu relatívne pravidelnej anodickej vrstvy s pórmí, ktorých populácia časom môže hustnúť, pokiaľ pracujeme v móde konštantného prúdu. Táto izolačná vrstva je udržiavaná počas nasledujúceho oxidačného rastu ako zaoblená vrstva oxidu na dne pórov.

Formovanie pravidelnej nanopórovej štruktúry znamená, že z nejakého dôvodu vstupuje do hry mikro-rôznorodosť oxidu, čoho dôsledkom je ľahšie rozpúšťanie oxidu na niektorých miestach. To znamená rôzne konštanty rýchlosti rozpúšťania na rôznych miestach povrchu. Rovnovážny stav rastu pórov je charakterizovaný rovnováhou medzi oblasťami so zvýšeným rozpúšťaním oxidu na vrstve oxid/elektrolyt na dne pórov a formovaním oxidu na vrstve oxid/kov kvôli migrácií O^{2-}/OH^- iónov cez vrstvu oxidu na dne [5]. Tempo rastu vrstiev oxidu závisí exponenciálne na priloženom napätí. Priemer a hustota nanopórov v maske môžu byť kontrolovaním anodizačných podmienok naladené v širokom rozsahu (priemer 3–500 nm) [22]. Viackrokovou anodizáciou je možné docieľiť pravidelnejšie usporiadanie pórov v šablóne [16].

1.2 Podmienky pri výrobe nanoštruktúrovaných povrchov

Priemer a hustotu nanopórov v maske môžeme kontrolovať zmenou anodizačných podmienok ako anodizačné napätie, doba anodizácie, teplota a druh elektrolytu, hrúbka Al vrstvy a iné [22].

- Anodizačné napätie - Čím menšie je priložené napätie, tým menšie budú rozmery pórov, vyššia hustota pórov a lepšia homogenita
- Teplota elektrolytu - Čím menšia hodnota je udržiavaná počas anodizácie, tým pomalší je rast pórov a tak môže byť dosiahnutá väčšia rovnomernosť [22]. Pri H_2SO_4 platí, čím menšia je teplota elektrolytu, tým menšia je aj jeho viskozita. Súvisí s tým rýchlosť pohybu iónov, ktorá sa taktiež spomaľuje, čo má za následok spomalenie migrácie častíc a tým pádom aj spomalenie celkovej oxidácie.
- Počet krokov anodizácie – Viacstupňová anodizácia zaručuje väčšiu rovnomernosť rozloženia pórov v maske. Vysoko usporiadané nanopórové hliníkové masky bývajú vytvorené dvoj-, niekedy dokonca trojstupňovou anodizáciou Al vrstvy [22].

- Elektrolýt - Najčastejšie používané elektrolyty pre výrobu hliníkovej masky sú nízko koncentrované vodné roztoky kyseliny sírovej, fosforečnej a šťaveľovej. Najmenšie rozmery pórov je možné dosiahnuť použitím kyseliny sírovej, ktorá je používaná pri nízkom konštantnom napätí (18–30 V) pri porovnaní s kyselinou šťaveľovou (30–60 V). Najväčšie rozmery pórov dosiahneme v prípade použitia kyseliny fosforečnej. Ďalej sa ešte na mieste elektrolytu používa napríklad vodný roztok kyseliny fluorovodíkovej, prípadne kombinácia fluoridu amónneho s glycerolom [22].
- Doba anodizácie [22] – čím dlhšia, tým väčšie sú vytvorené nanoštruktúry (z nanobodiek vznikajú nanostĺpiky atď.)

Na výsledné rozmery a vlastnosti pórov v maske samozrejme vplyvajú aj vlastnosti Al vrstvy ako:

- hrúbka Al vrstvy - Podmienky pre tenké Al vrstvy sa značne odlišujú od podmienok používaných pri hrubovrstvom Al. Pri tenkých vrstvách je nevyhnutné používať nižšie napätia, pretože silné elektrické pole spôsobuje rýchle rozpúšťanie narasteneho Al [22].
- kvalita hliníkovej vrstvy - Hrá veľkú úlohu pri dosahovaní rovnomerného rastu a pravidelného usporiadania nanopórov. Drsnosť povrchu tejto vrstvy priamo pôsobí na pravidelnosť usporiadania pórov [22].

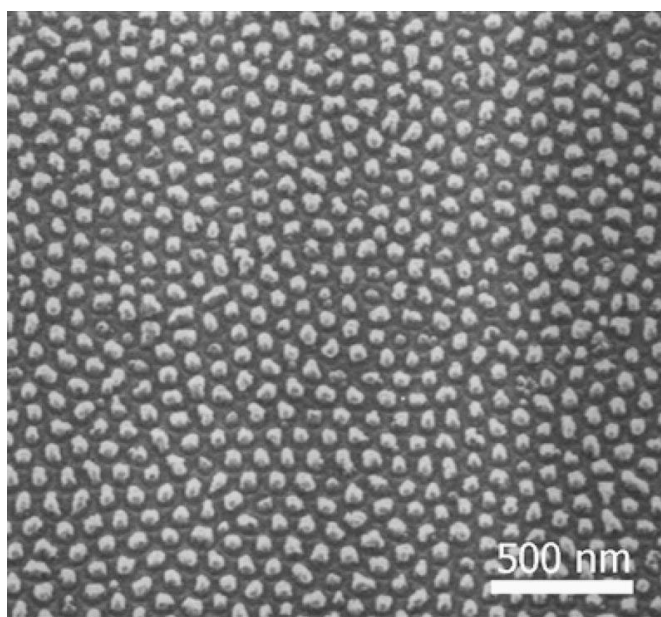
1.3 Leptanie

Po úspešnej oxidácii kovu pod maskou z oxidu hlinitého a vzniku požadovaného typu nanoštruktúr sa musí Al_2O_3 maska odstrániť - odleptať. Používajú sa rôzne leptadlá za rôznych podmienok. Zang a Han vo svojom výskume vplyvu mikroštruktúry substrátu na výsledné TiO_2 nanoštruktúry používajú na leptanie vodný roztok HF a HNO_3 pri izbovej teplote.[23] V iných výskumoch je použitý roztok H_3PO_4 a CrO_3 pri 60 °C [9], reaktívne iónové leptanie použitím zmesi plynov Cl_2 a BCl_3 [8] , 50% roztok H_3PO_4 pri 50 °C [15], či roztok kyseliny fosforečnej a chrómovej [16].

2 Rôzne nanoštruktúry

2.1 Nanobodky

Na vytváranie kovových a polovodičových nanobodiek riadeným spôsobom sa dá použiť technológia litografie pomocou elektrónového zväzku. Dnešné prístroje zvládajú vytvoriť stovky alebo tisícky nanobodiek s veľkou presnosťou. Ale ak je treba vyrobiť stovky miliónov nanobodiek, tento proces by bol pomocou elektrónovej litografie časovo extrémne náročný a tiež by bol limitovaný zorným poľom mikroskopu. Ak by sme počítali aj s vystavením nanoštruktúry zväzku elektrónov v elektrónových mikroskopoch po dobu expozičného času, ktoré môže dramaticky ovplyvniť rozmery nanoštruktúr o veľkostiach desiatok nanometrov, zistíme, že táto technológia je pre tvorenie veľkých nanoštruktúrovaných polí (Obrázok 2) prakticky nepoužiteľná. Použitím metódy pomocou anodickej oxidácie a AAO šablóny sme schopní vytvoriť polia miliárd nanobodiek behom niekoľko málo krokov [10].

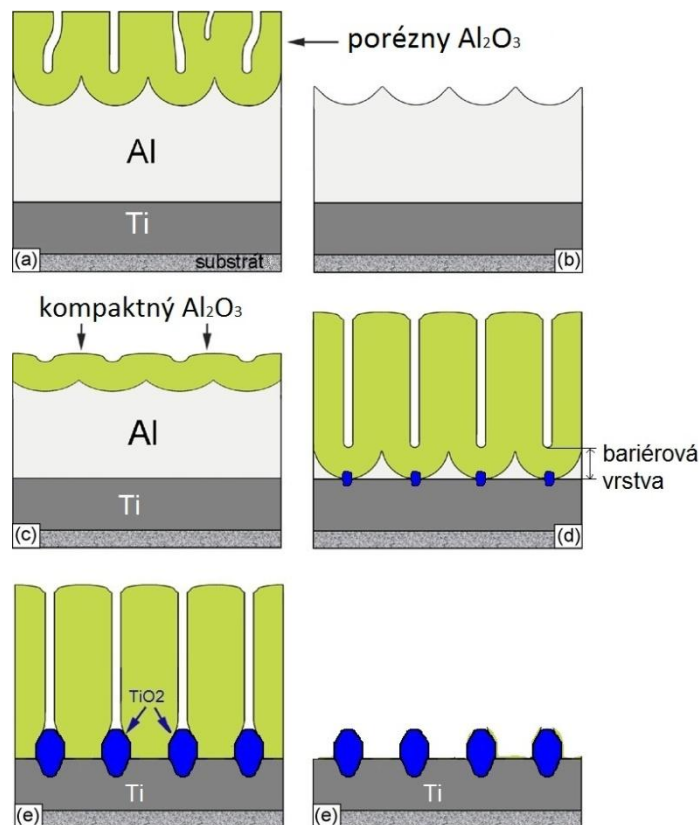


Obrázok 2: Pole TiO_2 nanobodiek [9]

Na výrobu nanobodiek pomocou AAO šablóny sa používa niekoľko materiálov. Boli vyrobené nanobodkové polia z GaN, CdTe, alebo InAs [22]. Ďalším z používaných materiálov pre ich prípravu je TiO_2 [22], [8]. TiO_2 má široké využitie ako fotoelektrochemické bunky, detektory plynu alebo antireflexné povrchy atd. V posledných rokoch boli študované nanočastice z tohto materiálu vďaka kvantovému efektu a veľkému špecifickému povrchu, čo znamená chemické, optické a elektrické výhodné vlastnosti.

Aby sa dali kontrolovať rozmery a rozmiestnenie TiO_2 nanoštruktúr, je k ich výrobe používaná AAO šablóna. Samo-organizované polia nanobodiek sa formujú pri

elektrochemickej anodizácii Al/Ti vrstvy napríklad na kremíkovom substráte. Keď je anodizácia vrchnej vrstvy Al hotová, začína anodická oxidácia Ti vrstvy a je obmedzená na oblasť pórov práve vytvorenej AAO vrstvy. Vzniká pole nanobodiek tvorených TiO_2 usporiadaných presne podľa hexagonálnej štruktúry AAO šablóny (Obrázok 3). Nanobodky môžu mať nepravidelný tvar kvôli drsnému rozhraniu vrstiev Al a Ti, kde môže prebehnúť nerovnomerná anodizácia [8].



Obrázok 3: Hlavné kroky pri výrobe TiO_2 nanobodie; a) Čiastočné anodizovanie Al vrstvy, b) Odstránenie vrchnej poréznej vrstvy, c) Druhá anodizácia Al vrstvy, d) Bariérová vrstva sa dotýka Ti vrstvy, začína oxidácia Ti, e) Rast TiO_2 nanobodie [16]

2.1.1 Kvantové bodky

U kovových a polovodičových nanokryštálov označovaných ako kvantové bodky (z angl. quantum dots, QDs), sa uplatňuje efekt kvantového obmedzenia, ktorého následkom je vznik fluorescence, kedy nanokryštály po excitácii žiarením z ultrafialovej či viditeľnej oblasti emitujú žiarenie rôznych farieb v závislosti od ich veľkosti, čo sa dá následne využiť napríklad u optických bio-senzorov.

Termín QDs je bežne používaný na pomenovanie nanokryštálov, ktorých rozmery sú menšie ako Bohrov priemer daného polovodiča. Ich veľkosť sa teda pohybuje v rozmedzí od niekoľko nanometrov do niekoľko desiatok nanometrov. V tomto režime sa so zmenšovaním kryštálov energetické hladiny polovodiča od seba viac oddeľujú a stúpa šírka zakázaného pásu. Toto znamená, že materiál so stálym chemickým zložením a kryštálovou štruktúrou môže nadobúdať veľmi odlišné optoelektronické vlastnosti len na základe zmeny jeho fyzikálnych rozmerov [7].

Významná časť súčasného výskumu je zameraná na využitie jedinečných optických vlastností QDs v zariadeniach, ako sú napríklad LED diódy, solárne články alebo biologické markery [2].

QDs sú zaujímavé v biologických aplikáciách z niekoľkých dôvodov:

- Vyššie kvantové výťažky než doteraz používané organické fluorofóry;
- Absorpcie a emisie môžu byť ladené ich veľkosťou;
- Všeobecne široké okno budenia, ale úzke píky emisií;
- Toxicita môže byť nižšia ako u bežných organických farbív;
- QDs môžu byť funkcionalizované rôznymi bio-aktívnymi látkami

Aby sme pri anodizácii dosiahli rast nanokryštálov o veľkostiach potrebných pre dosiahnutie efektu kvantového obmedzenia, priemer pórov v maske musí byť tiež v tomto rozmedzí. Okrem priemeru pórov je taktiež dôležitá hrúbka šablóny, ktorá určuje kvalitu pripravených nanoštruktúr. V prípade nanobodiek vedci dospeli k záveru, že tu pre husté polia nanobodiek viac vyhovuje tenšia šablóna, jej hrúbka by mala byť maximálne 3 až 5-krát vyššia ako rozmer póru na šablóne [22].

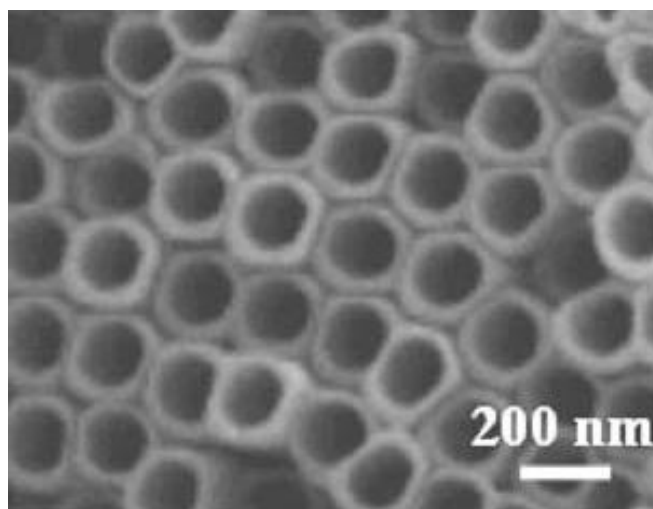
2.2 Nanostĺpiky

Polia nanometalických a magnetických stĺpikov sú atraktívne pre ich potenciál v radiačnom a magnetickom snímaní, magnetických zariadeniach s vysokou hustotou častíc rovnako ako pre základné štúdiá nanomagnetov. Zistilo sa, že syntéza pomocou AAO šablóny použitím elektrodepozície iontov kovov z roztoku elektrolytu je stabilná pri vysokých teplotách a v organických rozpúšťadlách. Je to lacná a vysoko výnosná technika pre výrobu

veľkých polí nanostĺpov. Okrem elektrodepozície cez AAO môžu byť nanostĺpiky vyrobené tiež anodickou oxidáciou kovovej vrstvy cez AAO (napr. tantalu [15], [16]). Táto technológia by mohla byť využiteľná pri budovaní nových generácií harddiskov, kde každý nanostĺp predstavuje jednu bitovú jednotku. Kapacita takýchto zariadení by mohla byť až 300 Gbit/in² [10].

2.3 Nanotrubičky

Použitie polí nanotrubičiek je vďaka ich veľkému povrchu výhodné napríklad vo fotoelektrochemických zariadeniach na štiepenie vody, v ktorých sa používajú polovodiče z oxidov kovov. Od vertikálne orientovaných anodických polí TiO₂ nanotrubičiek, u ktorých je znížený medzikryštálový kontakt a vektorový transport náboja pozdĺž osi trubičiek sa očakáva posilnenie zberu svetla a transportu elektrónov. Toto vedie k vyššej efektívnosti týchto zariadení. Tieto nanotrubičky sú vytvorené na Ti vrstve použitím anodickej oxidácie Ti vrstvy v roztoku etylénglykolu obsahujúcom NH₄F (Obrázok 4) [14], [19].



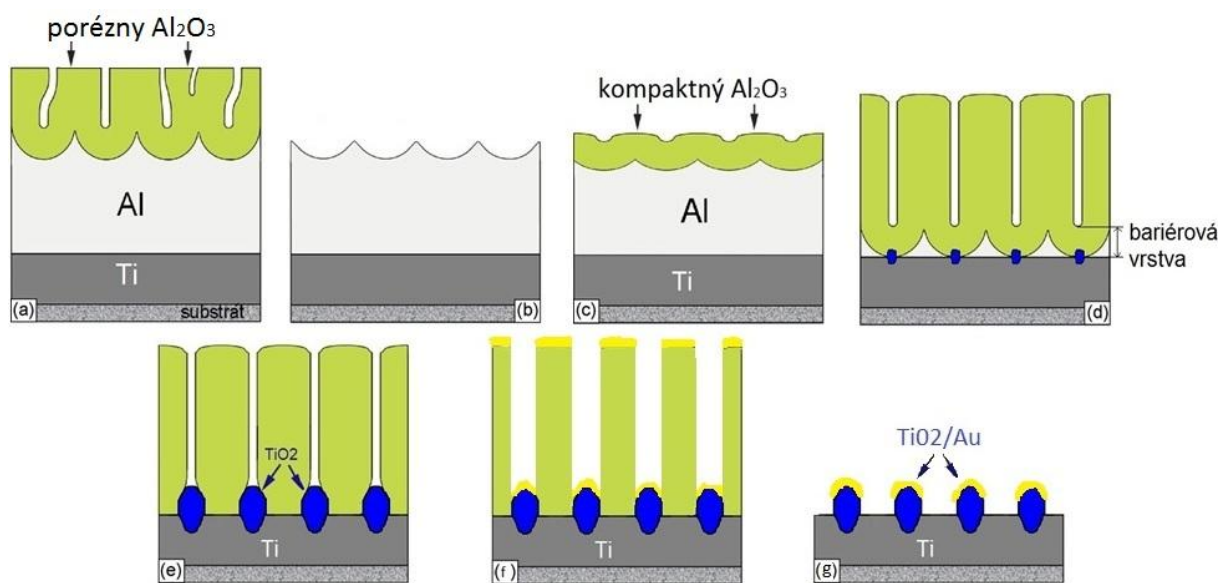
Obrázok 4: Nanotrubičky z oxidu titaničitého [14]

3 Modifikácia nanoštruktúr naparením zlata

Kovové nanobodkové polia sú často tvorené naparením daného kovu cez AAO šablónu. Výhoda metódy naparovania pred elektrochemickou depozíciou spočíva v lepšej kontrole rastu nanoštruktúr. Touto metódou boli na kremíkovom substráte vytvorené polia nanobodiek z rôznych materiálov ako Ni, Cu, Au, Pb, Cu alebo Sn [21].

Lan a Ding v nedávnom výskume vytvorili naparením zlata cez AAO šablónu husté pole zlatých kvantových bodiek. Tieto bodky majú malé rozpätie veľkostí, ktoré môže byť ľahko kontrolované rozšírením pórov šablóny od 20 nm do 60 nm [13].

V mojej práci som zvolil dvojkrovovú anodizáciu z dôvodu vysokej vrstvy Al, na naparenie zlata bolo potrebných len približne 20 nm AAO šablóny, a z dôvodu lepšej uniformity pórov. Ako prvá bola anodizovaná a chemicky odleptaná 90% časť Al vrstvy, následne prebehol druhý krok anodizácie Al, anodizácia Ti vrstvy a vznik TiO_2 QDs. Pred naparením vrstvy zlata boli chemicky rozšírené póry AAO šablóny a posledným krokom bolo odleptanie AAO šablóny (Obrázok 5).



Obrázok 5: Proces výroby TiO_2 nanobodiek a naparovania Au; a) Čiastočné anodizovanie Al vrstvy, b) Odstránenie prebytočnej vrstvy, c) Anodizácia zvyšnej potrebnej Al vrstvy, d) Bariérová vrstva sa dotýka Ti vrstvy, začína anodizácia Ti, e) Rast TiO_2 nanobodiek, f) Rozšírenie pórov a naparenie zlata, g) odstránenie AAO šablóny, výsledný produkt

4 Charakterizácia vlastností nanoštruktúr

4.1 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Skenovací elektrónový mikroskop (SEM) je typ elektrónového mikroskopu, ktorý zobrazuje vzorky naskenovaním lúčom elektrónov. Signál je výsledkom interakcie elektrónového lúča s atómami na povrchu vzorku. SEM môže vytvoriť obrázky povrchu vzorku o veľmi vysokom rozlíšení a odhaliť detaily až do veľkosti 1 nm. Vzhľadom k veľmi úzkemu lúču elektrónov majú obrázky zo SEM vysokú hĺbku ostrosti poskytujúcu charakteristický trojrozmerný vzhľad užitočný pre pochopenie štruktúry povrchu vzorku. Je dostupná široká škála zväčšenia od 10-násobného až po 500 000-násobné zväčšenie, čo je mnohonásobne viac ako u bežných optických mikroskopov [5].

4.2 Energiovo-disperzná rentgenová spektroskopia (EDX)

EDX spektroskopia je analytická technika používaná pre elementovú analýzu alebo chemickú charakterizáciu vzorku. Opiera sa o vyšetrenie interakcie rentgenového žiarenia a vzorku. Každý prvok má jedinečnú atómovú štruktúru umožňujúcu vznik unikátneho súboru píkov vo svojom rentgenovom spektre. Pre stimuláciu vyžiarovania rentgenového žiarenia zo vzorku je bombardovaný lúčom nabitých častíc ako elektróny alebo protóny (v elektrónových mikroskopoch) alebo rentgenovým paprskom (v RTG fluorescenčných spektroskopoch). Zväzok dopadajúcich lúčov môže vyraziť elektrón z elektrónového obalu. Po tomto elektróne tu zostane voľná diera, ktorú potom môže vyplniť vonkajší voľný elektrón s vyššou energiou a rozdiel energií môže byť uvoľnený v podobe rentgenového žiarenia. Energia rentgenových lúčov emitovaných vzorkou je zmeraná energiovo-disperzným spektrometrom. Keďže emitované rentgenové lúče sú charakteristické pre každý prvok, takto môže byť zmerané prvkové zloženie vzorku [3], [4].

4.3 Fluorescenčná spektroskopia

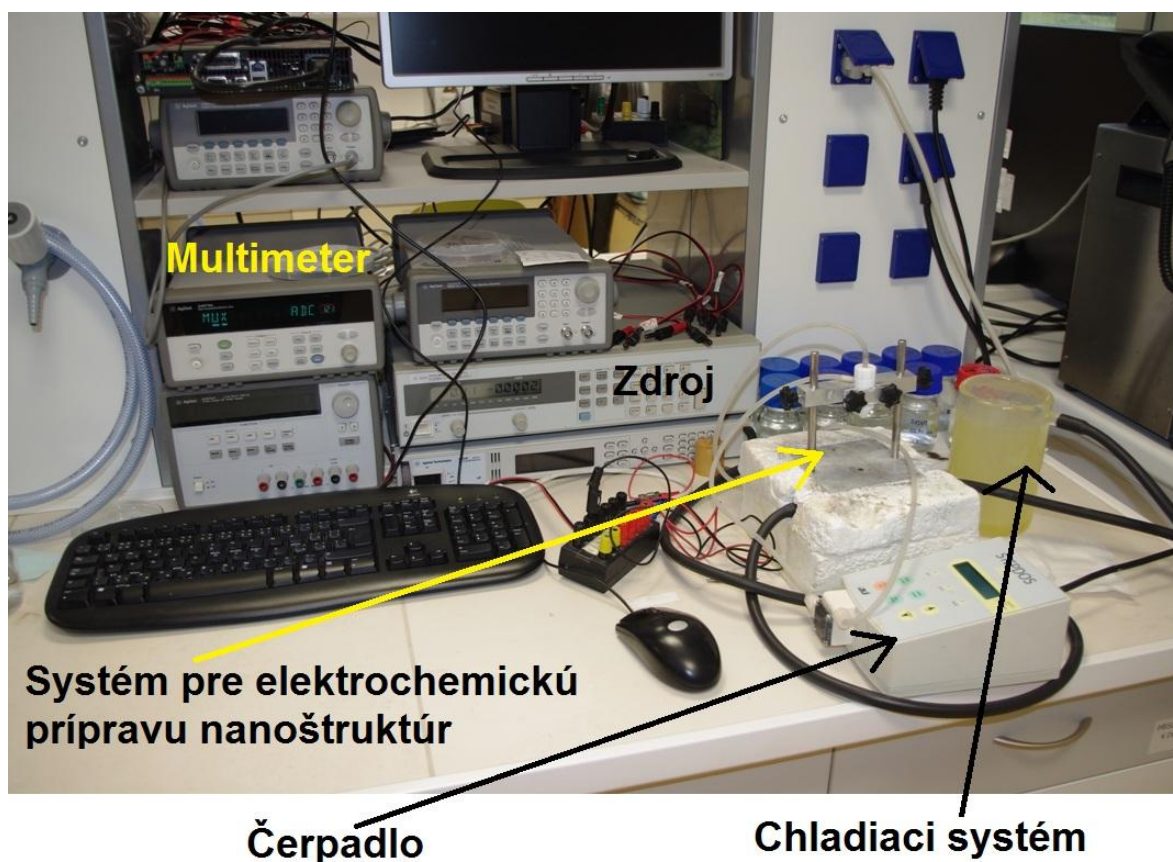
Fluorescenčná spektroskopia, fluorometria, alebo spektrofleurimetria je typ elektromagnetickej spektroskopie, ktorá analyzuje fluorescenciu zo vzorku. Používa lúč svetla, obvyčajne ultrafialového, ktoré excituje (vzbudzuje) elektróny v molekulách určitých látok a spôsobuje emisiu svetla zvyčajne, ale nie nevyhnutne, vo viditeľnom spektre. Keď je svetlo vhodnej vlnovej dĺžky absorbované molekulou, elektronický stav tejto molekuly sa zmení zo základného stavu do jednej z mnohých vibračných úrovní v excitovanom stave. Akonáhle je molekula v excitovanom stave, môže prísť k uvoľneniu energie a prechodu späť do základného stavu cez niekoľko procesov a fluorescencia je práve jedným z nich. Vyžiarené emisné spektrum poskytuje informácie pre kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu [12].

5 Experimentálna časť

V tejto práci som sa zamerlal na vytváranie TiO_2 nanobodiek na Si substráte pomocou Al_2O_3 masky, hlavne na skúmanie vplyvu rôznych podmienok na výslednú štruktúru poľa nanobodiek.

5.1 Pracovisko, použité zariadenia a materiál

Pracovisko (Obrázok 6) sa skladalo zo zdroja napätia a multimetra pripojených k PC, systému na prípravu nanoštruktúr, kde je katóda pripojená na elektrolyt a anóda na substrát, ďalej z čerpadla aby bol zabezpečený tok elektrolytu a na koniec z chladiaceho systému, ktorý zabezpečil žiadanú teplotu elektrolytu.



Obrázok 6: Pracovisko

- zdroj napätia – Agilent 6645A
- multimeter – Agilent 34970A
- čerpadlo – STEPDOS 08S
- chladiaci systém – Thermo HAAKE DC 30; Thermo HAAKE K10

Nanoštrukturovaný povrch bol pripravený na n-dopovanom (dopant antimón) kremíkovom waferi, kde je na SiO₂ substráte naprášená vrstva Ti hrubá 100 nm a na nej naparená vrstva Al < 1 µm.

5.2 Príprava vrstiev titanu a hliníka

Testované boli dve kombinácie hrúbok Ti/Al vrstiev nanesených na kremíkovom waferi. Ako prvá bola použitá dvojvrstva Ti/Al, s hrúbkou naprášeného Ti 20 nm a 500 nm hrubou vrstvou Al. V druhom prípade bola dvojvrstva Ti/Al tvorená 150 nm Ti a 250 nm Al. Titan i hliník bol naprášený pomocou magnetronového naprašovacieho zariadenia Leybold-Heraeus Z 550. Depozícia Ti prebehla pri tlaku argónu 0,15 Pa, čistote argónu 99,999% a čistote Ti 99,5%. Výkon vysokofrekvenčného generátoru bol 500 W pre frekvenciu 13,56 MHz. Podmienky pre prípravu Al vrstvy boli: tlak argónu 0,2 Pa, čistota argónu 99,999%, čistota Al 99,999%, výkon vysokofrekvenčného generátoru 1000 W pre frekvenciu 13,56 MHz, tlak pozadí rádovo 10⁻⁴ Pa.

5.3 Príprava kvantových bodiek anodickou oxidáciou

Práca sa skladá z dvoch častí a to zisťovanie optimálnych anodizačných podmienok pre vznik kvantových bodiek a z časti, kde boli vytvorené QDs modifikované zlatom.

V prvej časti bola použitá jednokroková anodizácia a niekoľko rôznych skupín anodizačných podmienok. Prvý krok bolo vychladenie elektrolytu, a to jedno-, dvoj-, alebo troj-molárnej H₂SO₄ na požadovanú teplotu. Následne bol wafer umiestnený do anodizačného systému na výrobu nanoštruktúr a spustené čerpadlo. V PC bolo nastavené napätie na požadovanú veľkosť a spustené meranie anodizačnej krivky. V momente, keď výstupný prúd klesol na rádovo 10⁻⁵–10⁻⁶ A sa bariérová vrstva dotkla Ti vrstvy a začala oxidácia Ti. Anodizácia prebiehala ďalších 10 min, aby bolo dosiahnuté vytvorenie TiO₂ nanobodiek. Po dokončení fázy oxidácie bolo potrebné odstránenie zvyškov elektrolytu zo vzorku oplachom vo vode. Posledný krok je odstránenie Al₂O₃ masky zo vzorku leptaním. Leptanie prebieha vo vodnom roztoku H₃PO₄ (50 ml/l) a CrO₃ (30 g/l) o teplote 60 °C po dobu 10 min. Tento krok bol posledný v prvej časti práce, kde boli zisťované najvhodnejšie podmienky pre výrobu kvantových bodiek. V druhej časti je pred samotným odleptaním Al₂O₃ masky ešte cez túto masku naparené zlato.

V druhej časti práce bežal proces anodizácie už len pod nasledujúcimi podmienkami: 3-molárna H₂SO pri 5 V a 11 °C. Anodizácia Al prebiehala vo dvoch krokoch z dôvodu vysokej vrstvy Al, na naparenie zlata bolo potrebných len približne 20 nm AAO šablóny, a z dôvodu lepšej uniformity pórov a lepšieho pomeru výška a šírka póru. Ako prvá bola anodizovaná a chemicky odleptaná 90% časť Al vrstvy. Prvý krok anodizácie trval približne 653 s pri 500 nm vrstve Al a 313 s pri 250 nm vrstve Al. Leptanie bolo uskutočnené opäť v identickom vodnom roztoku ako vyššie, ale tentokrát len po dobu 5 min v prípade waferu s vrstvou

500 nm Al a 2,5 min v prípade 250 nm Al vrstvy. Následne prebehol druhý krok anodizácie zvyšného Al, anodizácia Ti vrstvy a vznik TiO₂ kvantových bodiek.

5.4 Modifikácia povrchu kvantových bodiek zlatom

Pred naparením vrstvy zlata boli póry AAO šablóny chemicky rozšírené pomocou 5% roztoku H₃PO₄ pri rôznych podmienkach o teplote 30–40 °C po dobu 3–10 min. Ako najvhodnejšie podmienky pre rozšírenie pórov sa ukázala teplota roztoku 30 °C a doba leptania 7 min.

Hrúbky zlata v rozmedzí 2–10 nm boli naparené pomocou naparovačky BALZERS za nasledovných podmienok: tlak rádovo 10⁻³ Pa, prúd 34–37 A, vzdialenosť terčika 19,3 cm a rýchlosť naparovania 0,2–3,6 Å/s. Doba naparovania závisela od hrúbky naparenej vrstvy a trvala 24–164 s.

Naparenie zlata cez tenkú nanoporéznu AAO šablónu zaručilo preniknutie zlata cez póry len na QDs. Zo vzoriek s napareným zlatom bola AAO šablóna následne odstránená leptaním vo vodnom roztoku H₃PO₄ (50 ml/l) a CrO₃ (30 g/l) o teplote 60 °C po dobu 10 min.

5.5 Charakterizácia fyzikálnych parametrov pomocou SEM

Toto vyhodnotenie bolo prevedené na SEM typu FE Tescan Mira II LMU pri zväčšení 10,00kx–400,00kx , pracovnej vzdialenosti 1,384–4,5 mm a pri nastavenom móde vysokého vákua (tlak rádovo 10⁻³ Pa) a napätia (15 kV).

5.6 Analýza chemického zloženia

Chemické zloženie vzoriek bolo vyhodnotené EDX spektroskopiou, ktorá nám poskytla údaje o zastúpení prvkov na zložení vzoriek v atómových percentách. Táto analýza bola meraná energiovým analyzátorom INCA od firmy Oxford Instruments v skenovacom elektrónovom mikroskope JEOL JSM 6460.

Ďalej bola použitá nedeštruktívna prvková analýza materiálov pomocou spektrometru Olympus Innov-X série DELTA. Analýza je založená na detekcii a následnom spektrálnom vyhodnotení charakteristického RTG žiarenia. Dáta sú vyhodnocované v PPM a analýza je hmotnostného charakteru.

5.7 Charakterizácia optických vlastností

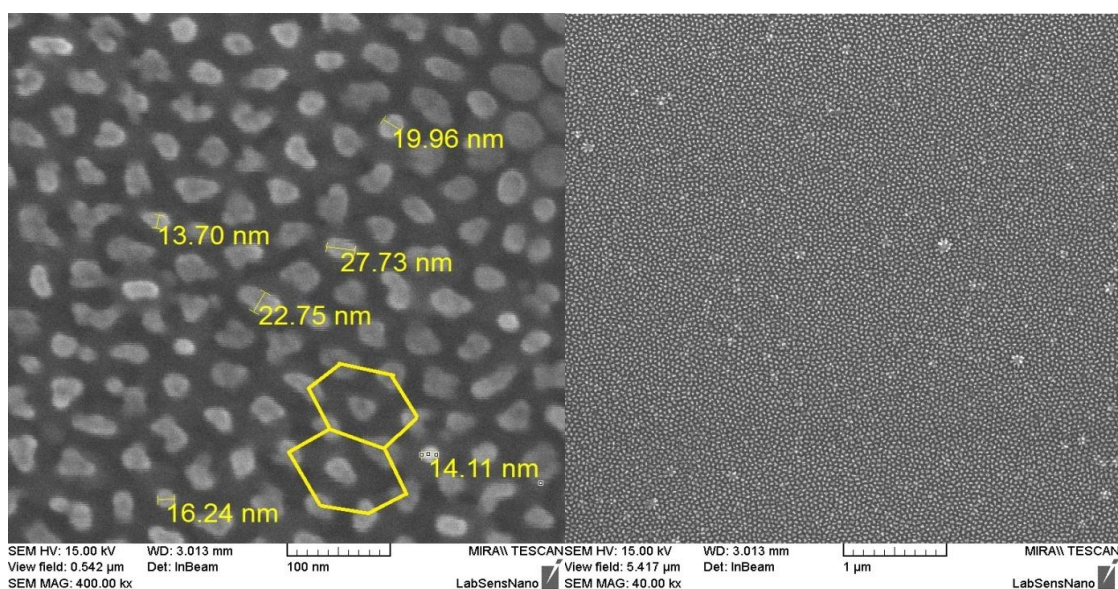
Fotoluminiscenčné vlastnosti vytvorených QDs modifikovaných zlatom boli charakterizované fluorescenčným spektroskopom HORIBA Jobin Yvon s xenónovou výbojkou. Excitácia bola nastavená na 350 nm, šírka štrbiny bola 2,5 nm a polarizátory nastavené na 90 °. Emitované žiarenie bolo detekované v rozsahu 360–680 nm s použitím fotonásobičového (T1 PMT) detektoru s dvojitém monochromátorom.

6 Výsledky a diskusia

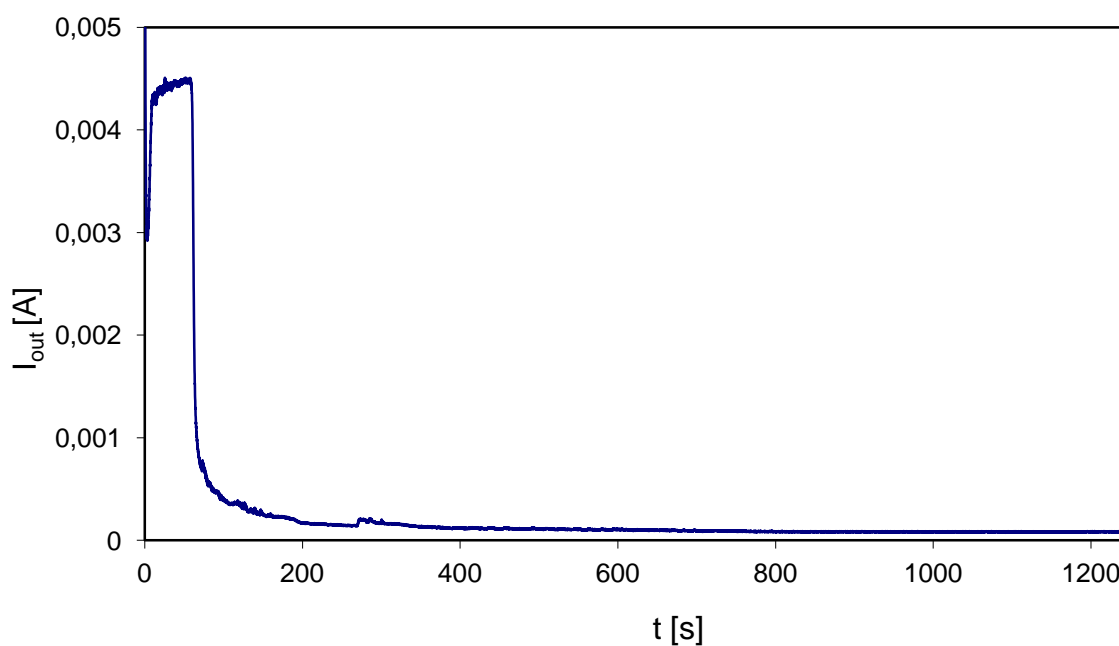
6.1 Určenie ideálnych podmienok na výrobu QDs

1. 20 V, 1-M H₂SO₄, 22 °C:

Pri týchto podmienkach boli vytvorené najväčšie nanobodky s priemerami približne 13–40 nm, pričom väčšina je v rozmedzí 20–30 nm. Vzďialenosť medzi nimi je 13–20 nm. Nanobodky sú rozmiestnené homogénne po celej ploche, je dobre vidno hexagonálnu štruktúru rozmiestnenia. Oxidácia Al vrstvy v tomto prípade trvala 58 s.



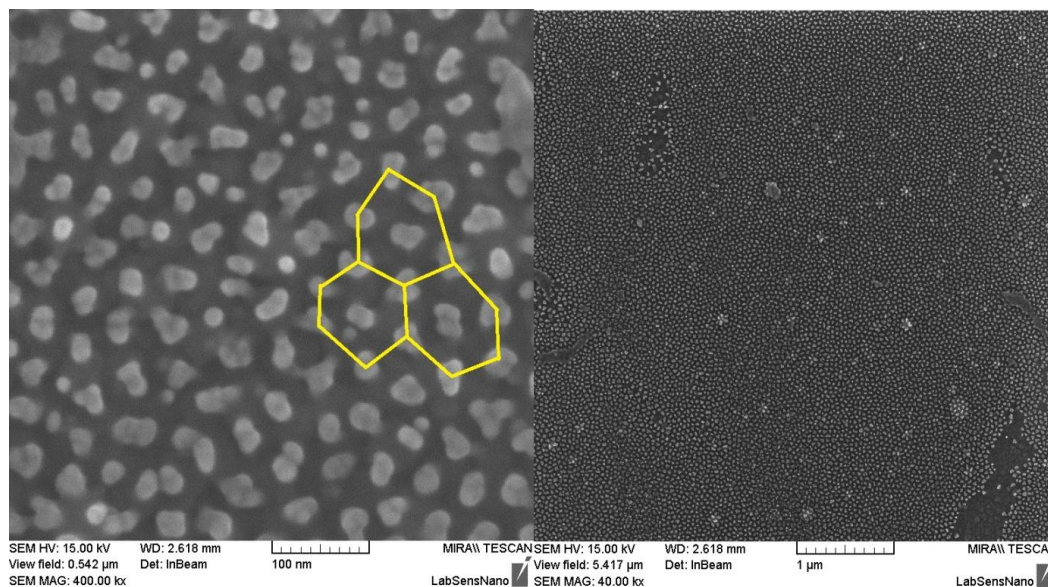
Obrázok 7: Nanobodky vytvorené pri podmienkach 1 nasnímané na SEM



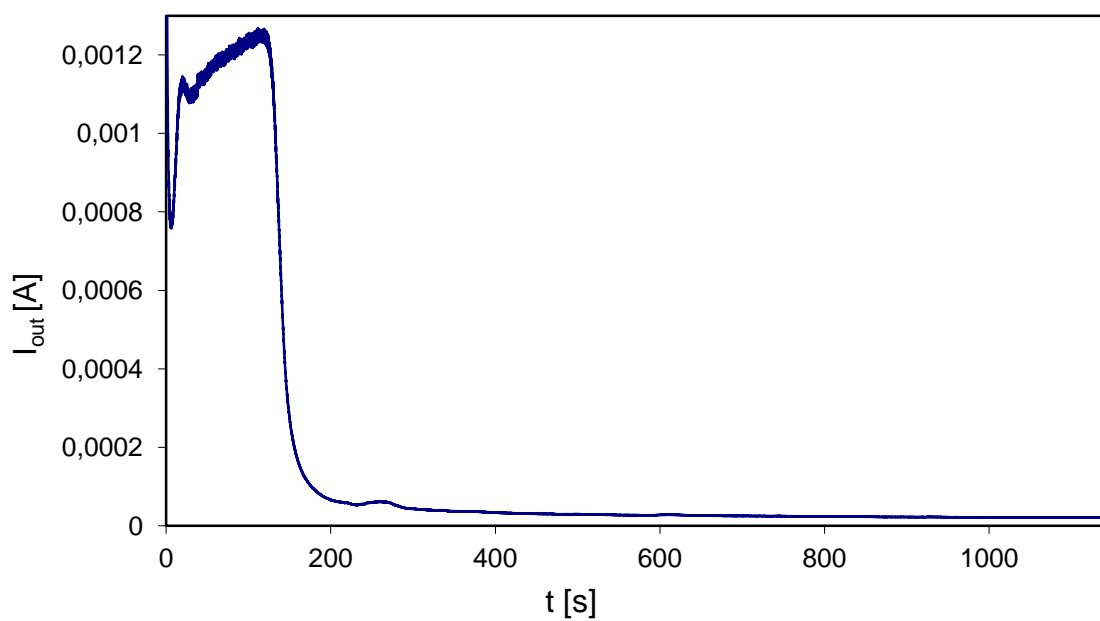
Obrázok 8: Anodizačná krivka pri podmienkach 1

2. 20 V, 1-M H₂SO₄, 11 °C:

Pri druhých skúšaných podmienkach bola oproti prvým pokusom zmenená teplota z 22 °C na 11 °C. Veľkosti aj vzdialenosti nanobodiek sú rovnaké ako v prvom prípade, hexagonálna štruktúra je taktiež dobre viditeľná. Doba oxidácie Al vrstvy je 126 s.



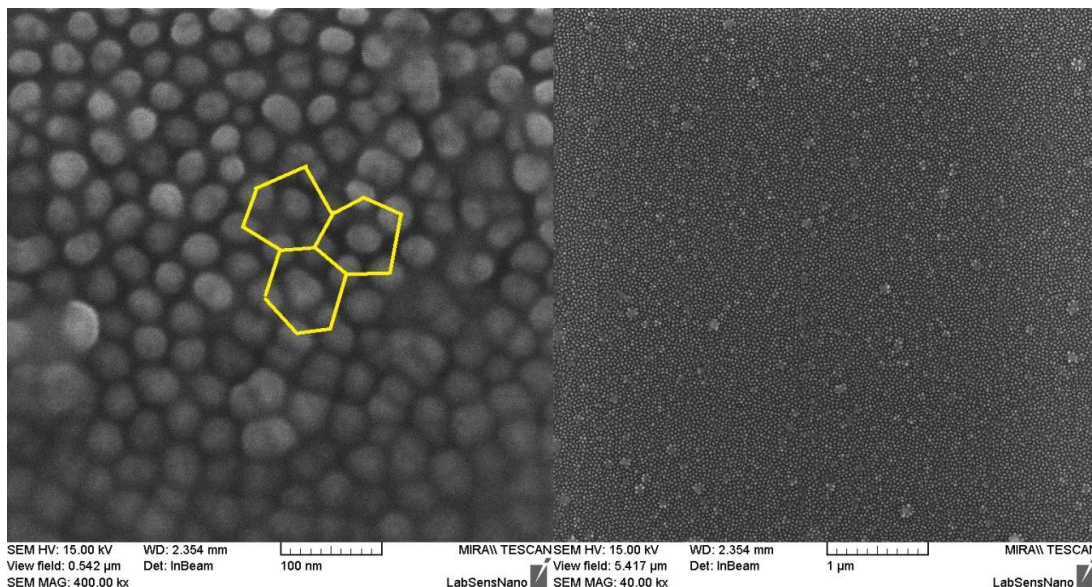
Obrázok 9: Nanobodky vytvorené pri podmienkach 2 nasnímané na SEM



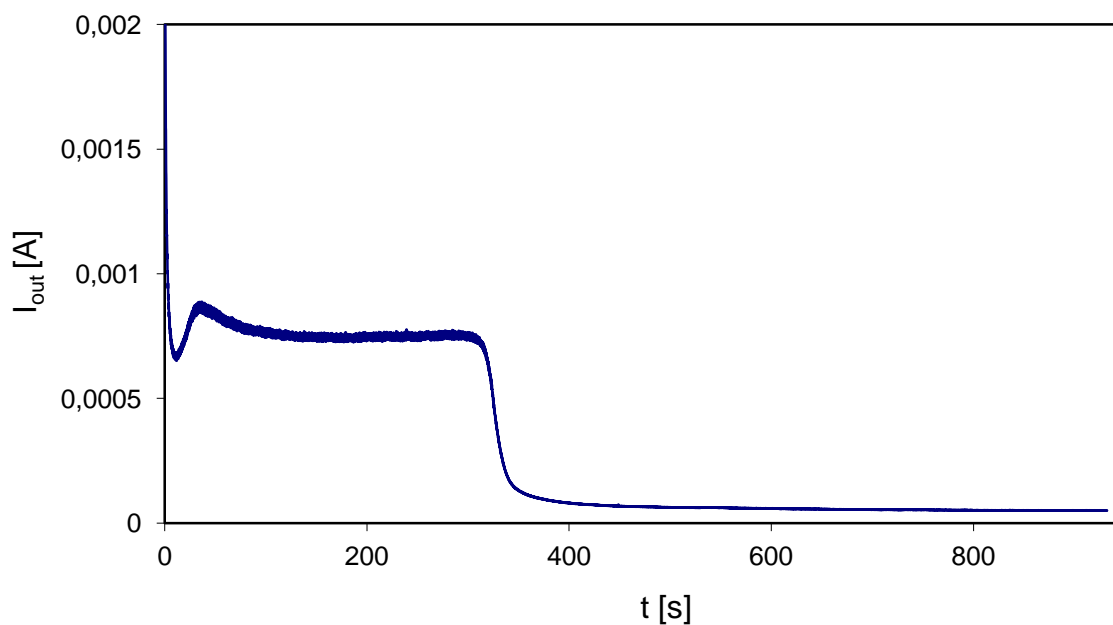
Obrázok 10: Anodizačná krivka pri podmienkach 2

3. 15 V, 1-M H₂SO₄, 11 °C:

Oproti predošlým pokusom je napätie znížené o 5 V. Priemery nanobodiek sú približne 20–40 nm a vzdialenosti medzi nimi 10–15 nm, čo znamená, že sú hustejšie ako v predchádzajúcich prípadoch. Hexagonálna štruktúra je dobre viditeľná a oxidácia Al trvala 313 s.



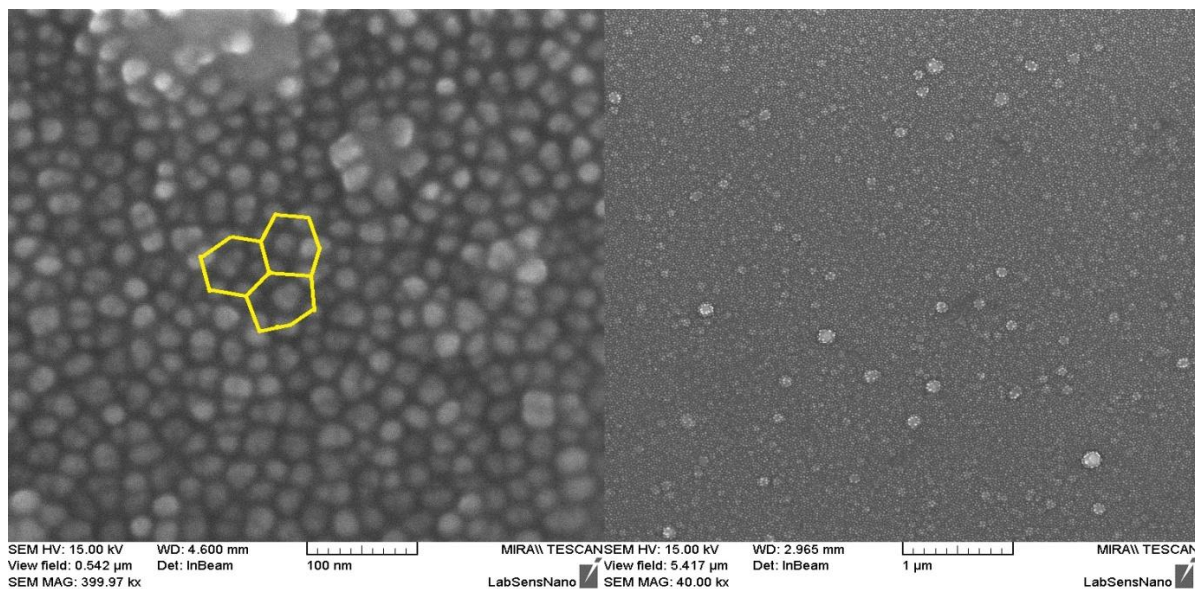
Obrázok 11: Nanobodky vytvorené pri podmienkach 3 nasnímané na SEM



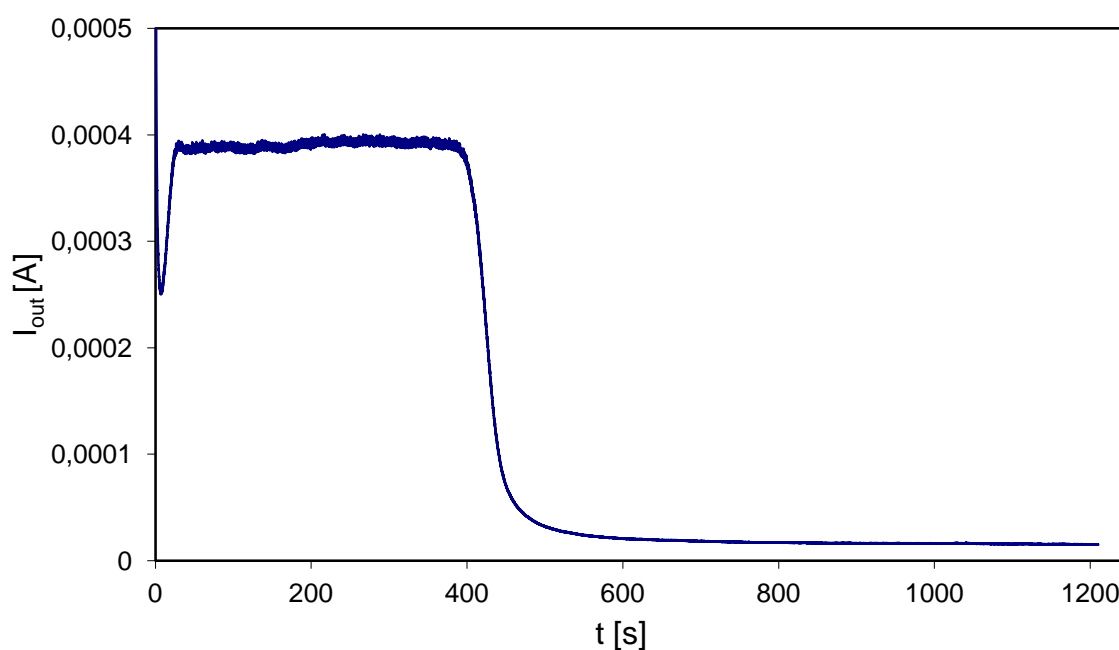
Obrázok 12: Anodizačná krivka pri podmienkach 3

4. 10 V, 2-M H₂SO₄, 11 °C:

V ďalšom pokuse som znížil napätie o 5 V a zmenil elektrolyt za silnejšiu kyselinu. Priemery bodiek sú 10–25 nm a vzdialenosť medzi nimi je 10–25 nm. Je vidieť hexagonálna štruktúra usporiadania a doba oxidácie Al je 399 s.



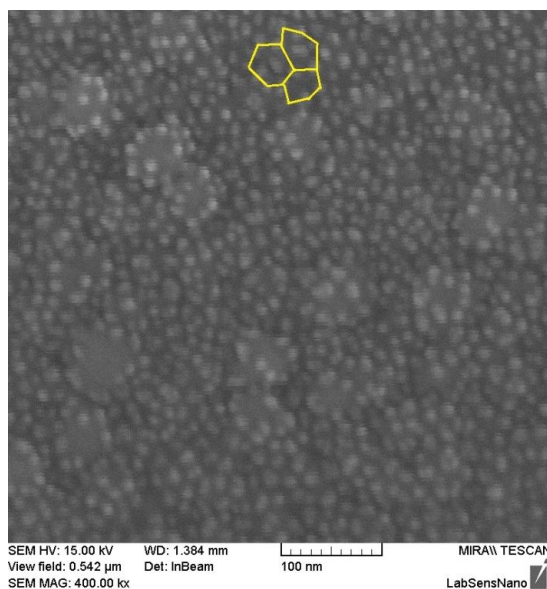
Obrázok 13: Nanobodky vytvorené pri podmienkach 4 nasnímané na SEM



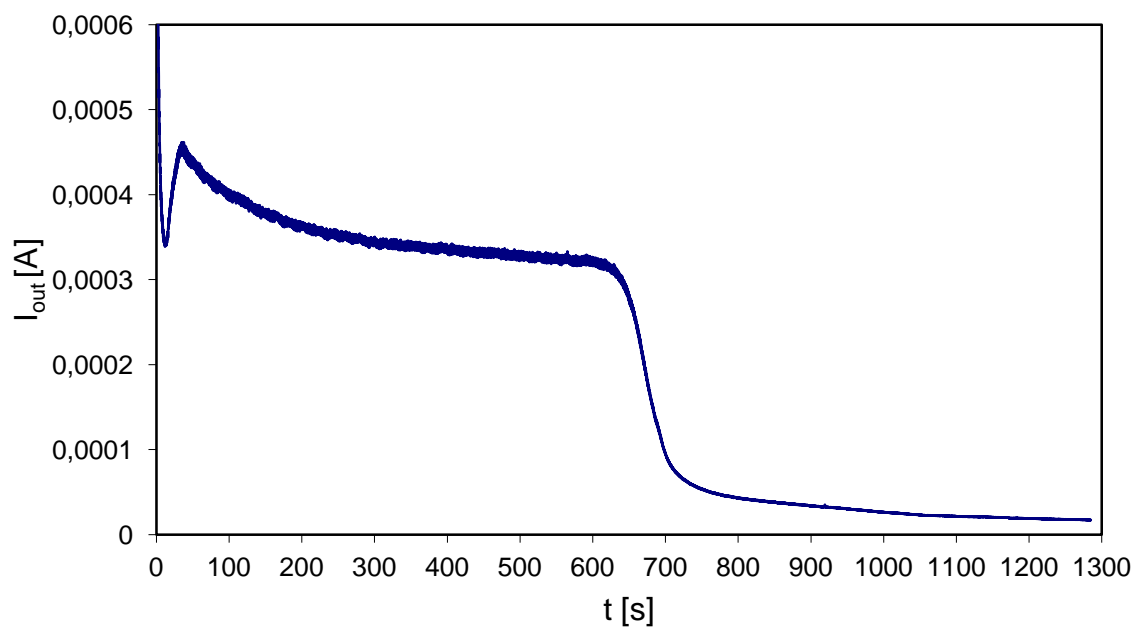
Obrázok 14: Anodizačná krivka pri podmienkach 4

5 V, 3-M H₂SO₄, 11 °C:

Pri posledných pokusoch som opäť znížil teplotu oproti teplote v prvom pokuse a vymenil elektrolyt (2 M kyselinu sírovú) za koncentrovanejšiu (3 M kyselinu sírovú). Dosiahol som veľkosť kvantových bodiek a to 8–10 nm, vzdialenosť medzi nimi je 4–8 nm. Hexagonálna štruktúra je aj tu viditeľná a oxidácia Al vrstvy trvala 633 s.



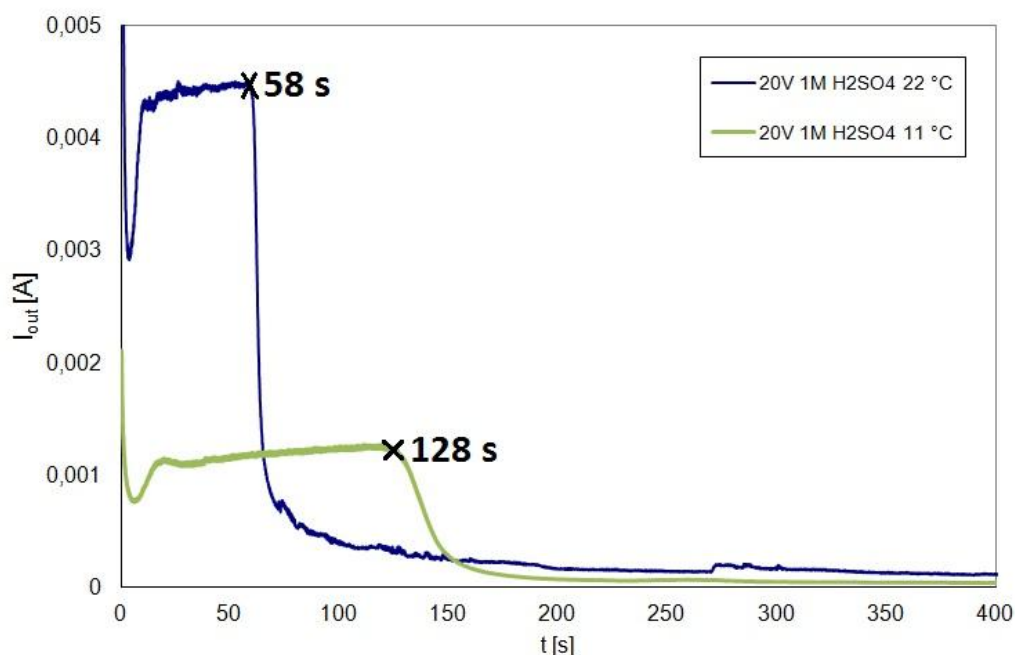
Obrázok 15: Nanobodky vytvorené pri podmienkach 5 nasnímané na SEM



Obrázok 16: Anodizačná krivka pri podmienkach 5

Na fotkách vytvorených nanobodkových polí sa nachádzajú nepravidelne rozmiestnené bledé štruktúry. Ide o nerovnomernosti v Ti vrstve - titánové zrná, ktoré vyčnievajú nad povrch tejto vrstvy. Na SEM fotke s rozlíšením 1 mikrón patriacej k podmienkam 2 (Obrázok 9) sa nachádzajú tmavé mapy. Na týchto miestach bola pravdepodobne o niečo silnejšia hliníková vrstva, ktorá kompletne nezoxidovala a tak po jej odleptaní na týchto miestach zostal neporušený Ti.

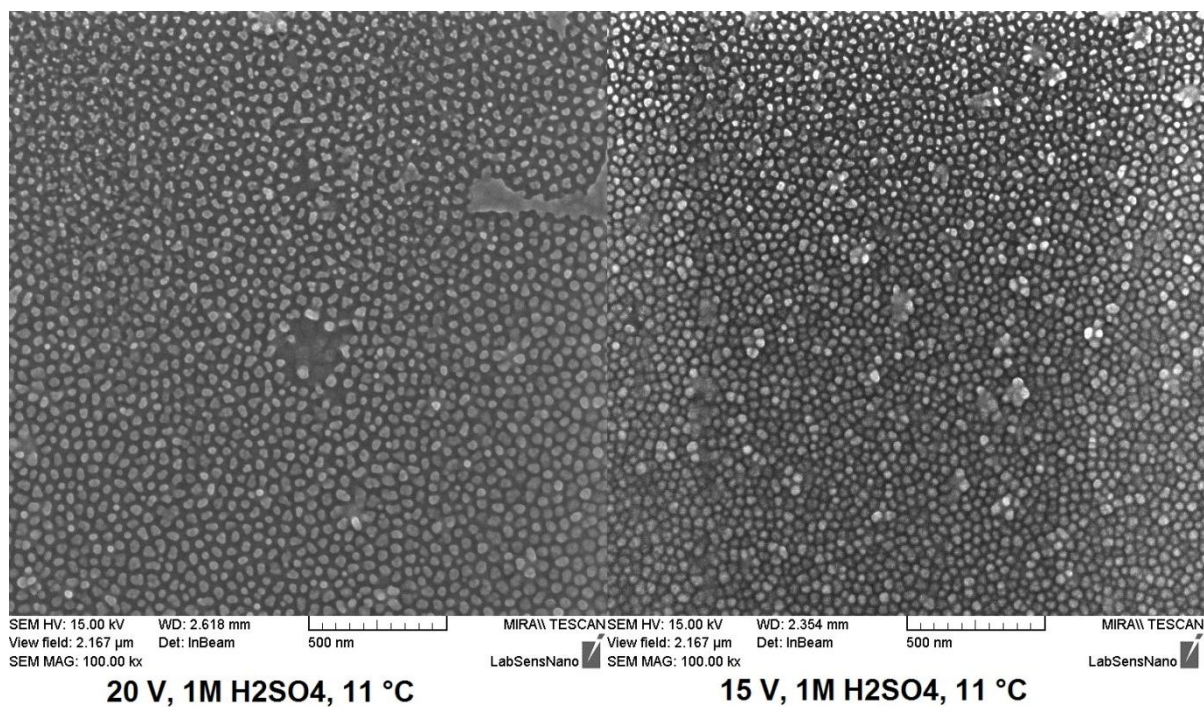
Porovnaním výsledkov pokusov pri rôznych podmienkach som zistil, že zákonitosti uvedené v kapitole 1.2 platia, keďže po znížení teploty elektrolytu z 22 °C na 11 °C sa predĺžila doba oxidácie hliníka viac ako dvojnásobne (Obrázok 17).



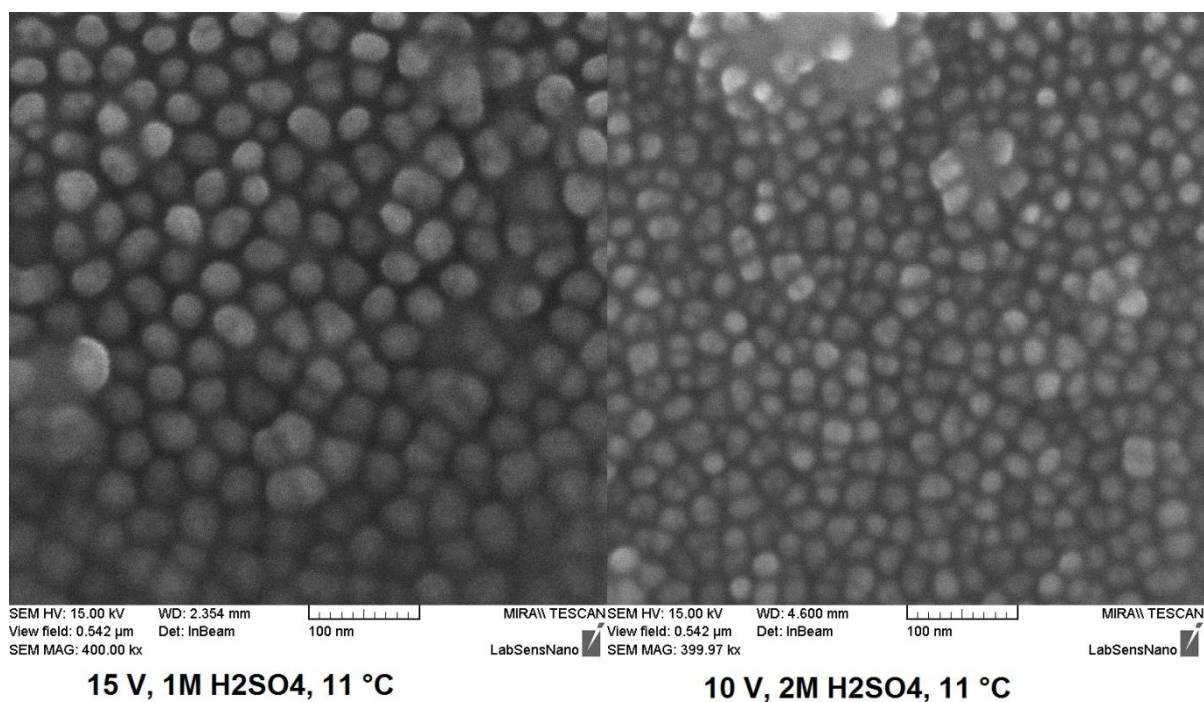
Obrázok 17: Porovnanie anodizačných kriviek pri podmienkach 1 a 2

V ďalších pokusoch sa po znížení priloženého napätia vytvorilo hustejšie pole nanobodiek a po zmene elektrolytu za silnejšiu kyselinu sírovú vznikli o takmer polovicu menšie bodky ako v predchádzajúcich prípadoch. Porovnanie týchto prípadov je na obrázkoch 18 a 19.

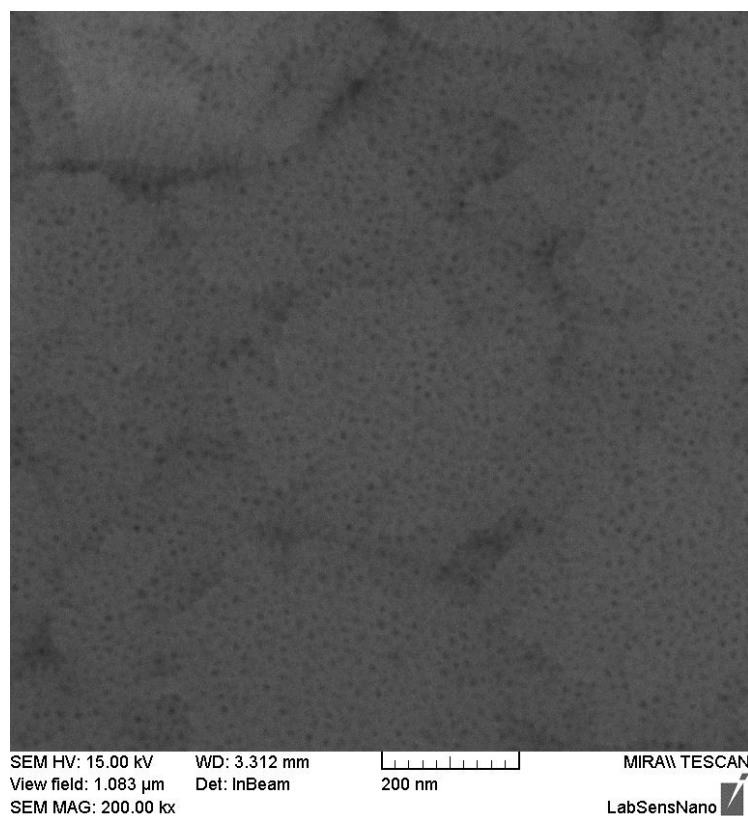
Ako ideálne podmienky na výrobu čo najmenších nanobodiek, alebo kvantových bodiek pre ďalšie pokračovanie práce som určil podmienky č.5, a to priložené napätie 5 V a ako elektrolyt použitá troj-molárna kyselina sírová pri teplote 11 °C. AAO maska vzniknutá pri týchto podmienkach a vytvorené pole kvantových bodiek sú na obrázkoch 20 a 21.



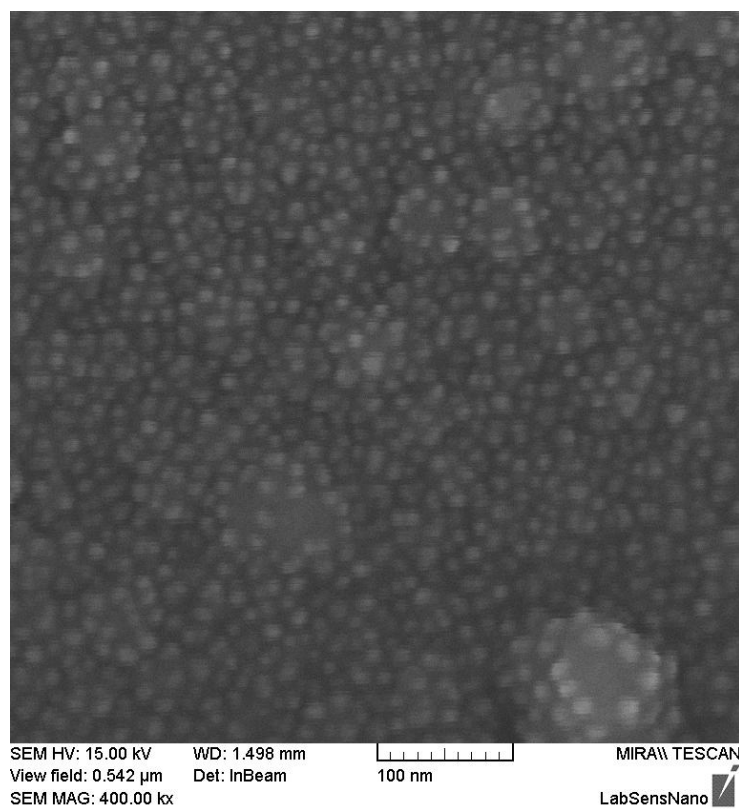
Obrázok 18: Porovnanie polí nanobodieť vzniknutých pri rôznom priloženom napätí



Obrázok 19: Porovnanie polí nanobodieť vzniknutých pri rôznych elektrolytoch



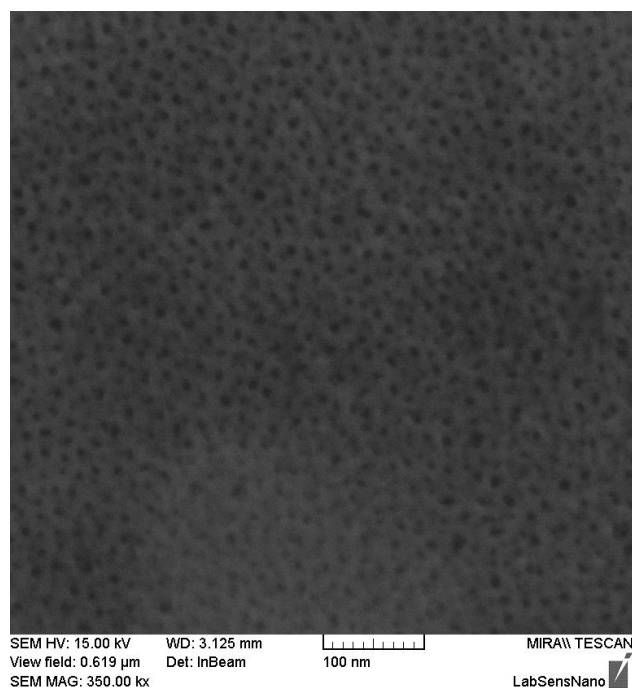
Obrázok 20: AAO maska vyrobená pri 5 V, 3M H₂SO₄ a 11 °C nasnímaná pomocou SEM



Obrázok 21: Kvantové bodky vytvorené pri 5 V, 3M H₂SO₄ a 11°C nasnímané pomocou SEM

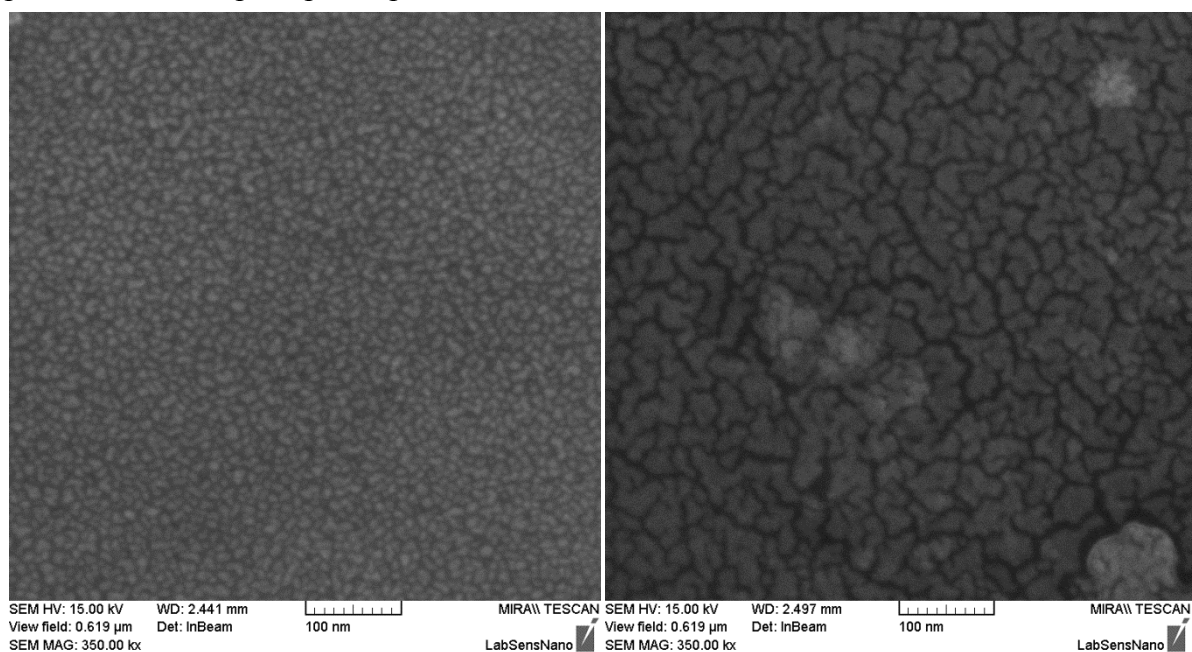
6.2 Modifikácia QDs naparením zlata

Prvý krok pred naparením zlata na vzorky bolo rozšírenie pórov vyššie uvedeným spôsobom. Rozšírené póry majú priemer 10–15 nm.



Obrázok 22: AAO šablóna s rozšírenými pórmi nasnímané pomocou SEM

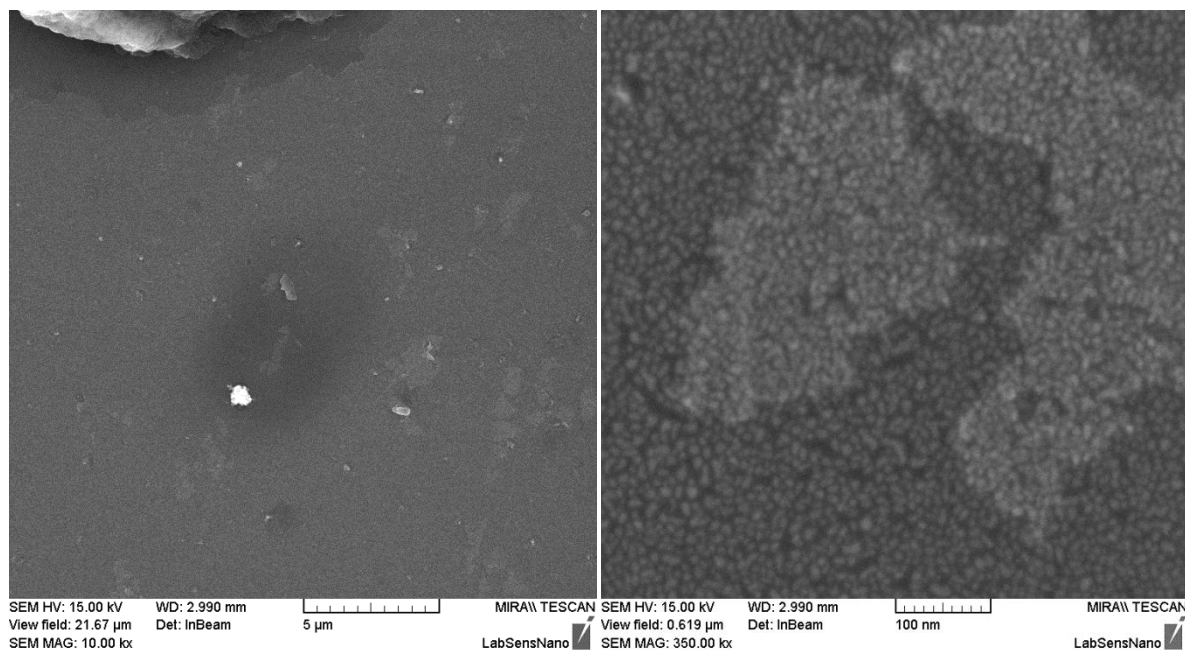
Následne bolo na QDs vytvorených dvojetrokovou anodizáciou na každom z 2 typov použitého waferu postupne naparené zlato o hrúbke 2–10 nm.



Obrázok 23: Naparené zlato o hrúbke 2nm (vľavo) a 5 nm (vpravo) nasnímané pomocou SEM

Na obrázku 23 je vidieť vrstvu napareného zlata. Pri hrúbke 2 nm sa zlato usadilo len na miestach s pórmí, pri 5 nm zlata to bola už o niečo spojitější vrstva usadená aj na šablóne mimo pórov. V tejto časti experimentu bola vrstvička zlata viditeľná aj voľným okom.

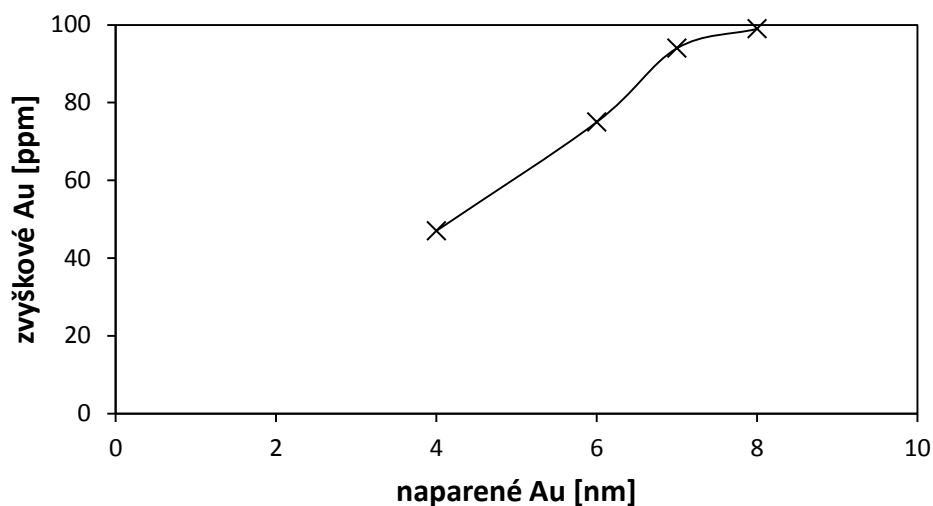
Ďalším krokom bolo odleptanie masky opäť vo vodnom roztoku H_3PO_4 (50 ml/l) a CrO_3 (30 g/l) o teplote 60 °C po dobu 10 min.



Obrázok 24: Naparené zlato o hrúbke 5 nm po úplnom odstránení AAO šablóny nasnímané pomocou SEM

Na obrázku 24 vľavo hore je vidieť hranicu, pokiaľ je naparené zlato. V tejto časti nie je zlato prítomné pravdepodobne kvôli veľkej častici nečistoty (nehomogenity), ktorej časť je vidieť v hornej časti obrázku. Na obrázku vpravo je detailnejší snímok vzorky s 5 nm napareného zlata. EDX analýza potvrdila na tejto vzorke množstvo zlata až 0,36 atómových % v závislosti od miesta merania.

Po odleptaní AAO šablóny sa stratila viditeľnosť zlata voľným okom. Z tohto dôvodu boli vzorky analyzované EDX spektroskopiou a prvkovou analýzou. Tá potvrdila prítomnosť zlata na vzorkách aj jeho narastajúce zvyškové množstvo po odleptaní s rastúcou naparenou hrúbkou. Pri 4 nm napareného zlata bolo na vzorku zmerané 47 hmotnostných ppm zlata a pri 10 nm to bolo už 99 hmotnostných ppm. Táto tendencia je zobrazená na obrázku 25. Porovnanie množstva zlata pred a po odleptaní šablóny je v Tabuľka 1. Po leptaní je ho o približne 50 % menej. EDX analýza odhalila aj nežiaducu prítomnosť množstva uhlíka na vzorkách (12–27 %). Jeho prítomnosť mohli spôsobiť zvyšky uhlíkovej pásky použitej na prichytenie vzoriek do stojanu v elektrónovom mikroskope alebo manipulácia so vzorkami bez ochranných rukavíc.

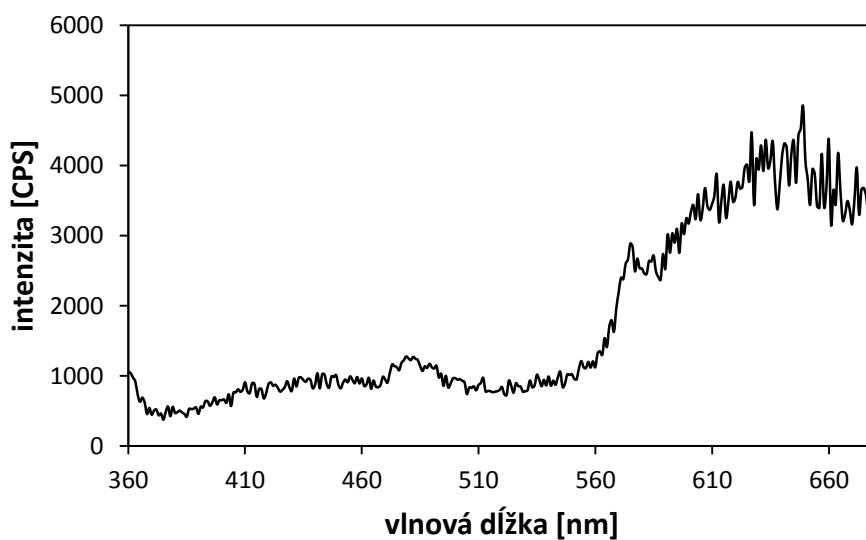


Obrázok 25: Závislosť zvyškového množstva zlata na naparenej hrúbke zlata

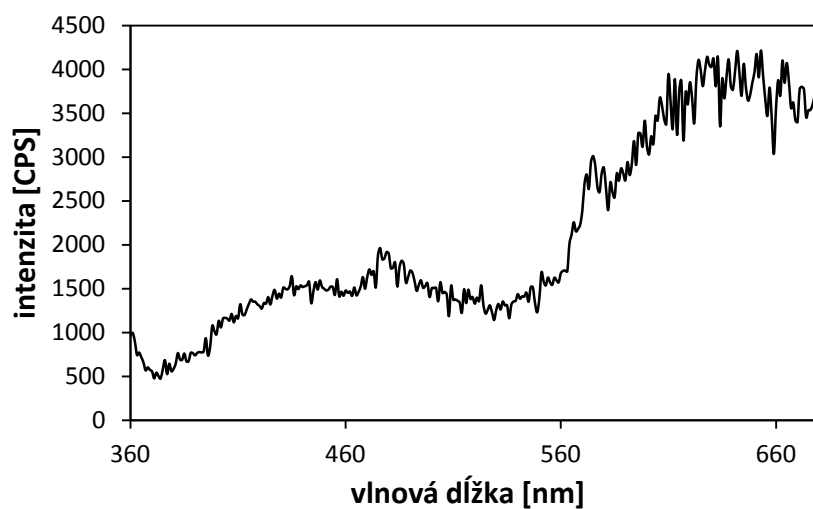
Naparené Au [nm]	Neleptané Au [at. %]	Zvyškové Au [at. %]
5	0,66	0,36
2	0,32	0,16

Tabuľka 1: Porovnanie množstva zlata pred a po odleptaní šablóny

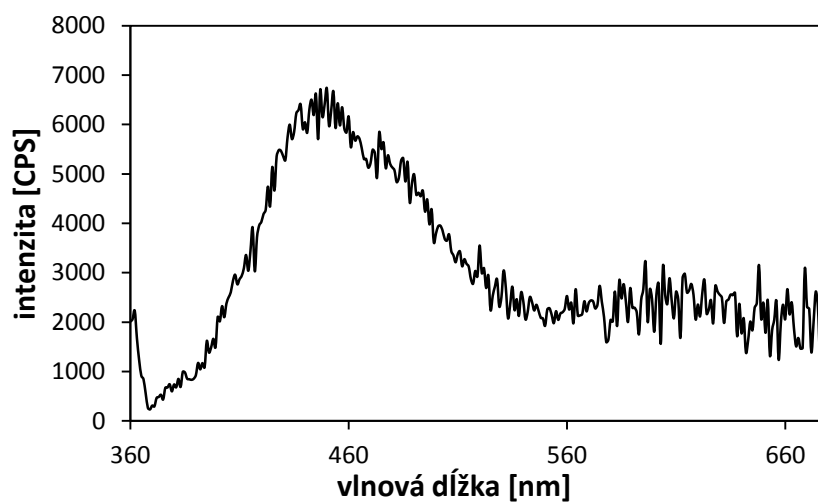
Fluorescenčným spektrometrom boli najprv zmerané vplyvy pozadia meraných QDs a to vrstvy 20 nm Ti, 150 nm Ti a žihaného a nežihaného Al. Tieto spektrá sú na obrázkoch 26–29.



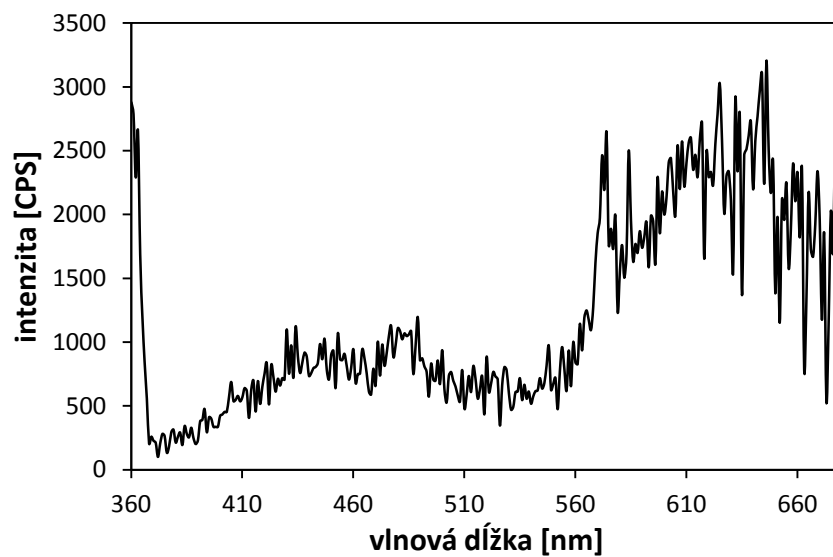
Obrázok 26: Fluorescenčné spektrum vrstvy 20 nm Ti



Obrázok 27: Fluorescenčné spektrum vrstvy 150 nm Ti

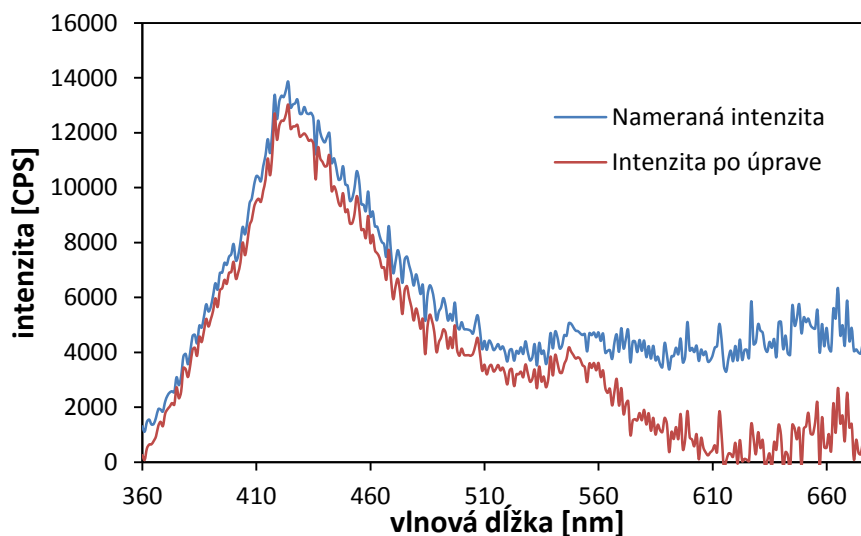


Obrázok 28: Fluorescenčné spektrum vrstvy nežihaného Al



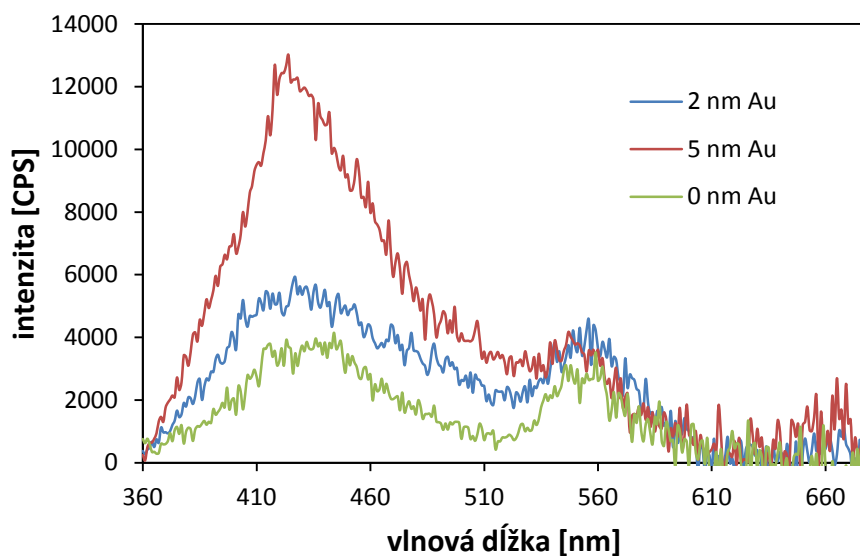
Obrázok 29: Fluorescenčné spektrum vrstvy žihaného Al

Následne boli merané fluorescenčné spektrá jednotlivých vzoriek modifikovaných zlatom pred a po vyžíhaní. Od nameraného fluorescenčného spektra bolo vždy odčítané spektrum pozadia (zodpovedajúca vrstva Ti).



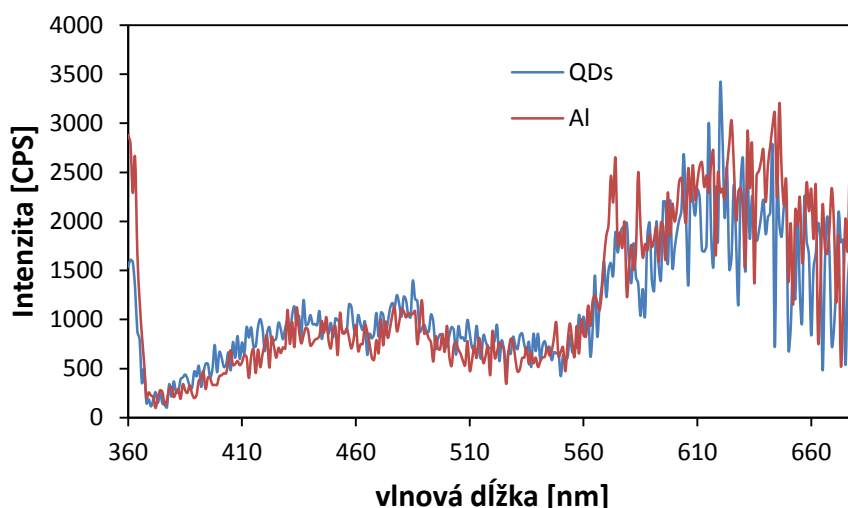
Obrázok 30: Fluorescenčné spektrum nežíhaných QDs modifikovaných 5 nm zlata pred a po odčítaní spektra pozadia

Bola zistená závislosť intenzity fotoluminiscencie na množstve napareného zlata. Zlato podporuje fotoluminiscenciu QDs a so zväčšujúcou sa hrúbkou zlata sa zvyšuje aj fotoluminiscencia vzorky (Obrázok 31). Maximálna intenzita fotoluminiscencie QDs bez modifikácie zlatom je 4149 CPS, maximálna intenzita QDs modifikovaných 2 nm zlata je 5921 CPS a maximálna intenzita QDs modifikovaných 5 nm zlata je 13015 CPS. Maximum bolo vždy pri vlnovej dĺžke 420–430 nm.



Obrázok 31: Závislosť intenzity fotoluminiscencie na množstve napareného zlata

Aj napriek dokázanej závislosti sú namerané intenzity fotoluminiscencie veľmi malé. Po vyžíhaní by mal amorfny TiO_2 , z ktorého sú zložené QDs nadobudnúť kryštalickú štruktúru anatas a tak zvýšiť intenzitu excitovaného žiarenia až o niekoľko rádov. Tieto očakávania sa nepotvrdili, žihane malo na fluorescenciu negatívny vplyv a žiadna vzorka sa po vyžíhaní neprejavovala fluorescenčným efektom (nesvietila). U všetkých vyžíhaných vzoriek bolo zmerané spektrum takmer identické so spektrom vyžíhaného Al na obrázku 29 (Obrázok 32).



Obrázok 32: Porovnanie fluorescenčného spektra vyžíhaných QDs a Al

Vysvetlení môže byť hneď niekoľko. Oproti QDs v roztoku, kde je excitované svetlo vidieť aj voľným okom je materiálu na waferi veľmi málo. V Al sa nachádzajú veľké zrná, ktoré vykazujú silnú emisiu a tým prekrývajú emisiu QDs. Pri meraní fluorescenčnou spektroskopiou boli použité polarizátory kvôli potlačeniu odrazu z okolitého Al a to znížilo intenzitu emisie QDs. Pre elimináciu posledného spomenutého problému by bolo nutné merať pomocou fluorescenčného mikroskopu, ktorý nebol k dispozícii. Tento mikroskop umožňuje presnejšiu fokusáciu budiaceho žiarenia a tým aj presnejšiu odozvu meraného materiálu.

7 Záver

Cieľom prvej časti tejto práce bolo zistiť optimálne parametre anodizácie pre výrobu QDs tvorených TiO_2 ako napätie, elektrolyt alebo teplota elektrolytu. V druhej časti bolo cieľom elektrochemicky pripraviť optický senzor pozostávajúci z TiO_2 QDs pomocou nanoporéznej šablóny z Al_2O_3 a následne upraviť povrch QDs naparením zlatej vrstvy opäť pomocou nanoporéznej šablóny. Poslednou úlohou bola charakterizácia fyzikálnych vlastností takto modifikovaných QDs.

V prvej časti práce som uskutočnil celkovo 18 pokusov pri nastavení 5 rôznych kombinácií podmienok. Vlastnosti vytvorených nanoštruktúr boli úspešne charakterizované pomocou snímok zo skenovacieho elektrónového mikroskopu a boli porovnané nanobodkové polia vzniknuté pri rozdielnych podmienkach. Najvhodnejšie podmienky pre prípravu QDs, ktoré som použil sú: priložené napätie 5 V a ako elektrolyt použitá troj-molárna kyselina sírová pri teplote 11 °C. Pri týchto podmienkach vznikali QDs s priermi 8–10 nm.

V druhej časti som uskutočnil 31 pokusov s použitím dvoch druhov waferu a 8 hrúbok napareného zlata. Výsledkom sú QDs modifikované 2–10 nm vrstvami zlata. EDX analýza dokázala prítomnosť zlata aj po odleptaní AAO šablóny. Na nevyžíhaných vzorkách bola preukázaná závislosť intenzity fotoluminiscencie TiO_2/Au QDs na hrúbke deponovaného zlata. Po vyžíhaní sa bohužiaľ neprejavila očakávaná vyššia intenzita fotoluminiscencie. K presnejšej analýze by bolo vhodné merať pomocou fluorescenčného mikroskopu, ktorý nebol k dispozícii.

QDs môžu byť vďaka fluorescenčnému efektu využité v optických senzoroach. V ďalšej práci by som rád pokračoval vo výskume TiO_2/Au QDs a v skúmaní ich použitia v optických senzoroach.

8 Použitá literatura

- [1] Alam, N.K.; Yen, C.W.; Near, R.D.; et al.: Bacteriorhodopsin/TiO₂ nanotube arrays hybrid system for enhanced photoelectrochemical water splitting.; 2011, Energy & Environmental science, Volume 4, Issue 8, pp. 2909-2914.
- [2] Bera, D.; Qian, L.; Holloway, P.H.: Phosphor Quantum Dots; 2008, John Wiley & Sons, Ltd, Luminiscent Materials and Applications, Chapter 2, ISBN: 978-0-470-05818-3.
- [3] EDX Analysis and WDX Analysis; online dostupné z: <http://www.siliconfareast.com/edxwdx.htm> ; citované 20.5.2012
- [4] Flavel, B.S.; Yu, J.; Shapter, J.G.; et al.: Patterned ferrocenemethanol modified carbon nanotube electrodes on silane modified silicon., Journal of materials chemistry; 2007, Volume 17, Issue 45, pp. 4757-4761.
- [5] Goldstein, J.I.; Lyman, E.CH.; Newbury, E.D.; et.al.: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, USA, 2003, ISBN: 0-306-47292-9.
- [6] Graham, A.H.D.; Bowen, C.R.; Robbins, J.; et al.: Nanostructured electrodes for biocompatible CMOS integrated circuits.; 2010, Sensors And Actuators B-Chemical, Volume 147, Issue 2, pp. 697-706.
- [7] Hodes, G., Golan, Y., Behar, D. et al.: Electrodeposited Quantum Dots: Size Control by Semiconductor-Substrate Lattice Mismatch. In Nanoparticles and Nanostructured Films, Fender J.H.; WILEY-VCH Verlag GmbH, 1998; Chapter 1.
- [8] Chen, P.-L.; Kuo, C.-T.; Pan, F.-M.; et al.: Preparation and phase transformation of highly ordered TiO₂ nanodot arrays on sapphire substrates. American Institute of Physics, 2004, Applied Physics Letters, Volume 84, Number 19.
- [9] Chen, P.-L.; Kuo, C.-T.; Tsai, T.-G.; et al.: Self-organized titanium oxide nanodot arrays by elektrochemical anodization. American Institute of Physics, 2003, Applied Physics Letters, Volume 82, Number 17.
- [10] Chik, H.; Xu, J.: Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects.; 2004, Materials Science and Engineering, R 43 103–138.
- [11] Klosova, K.; Hubalek, J.: Advanced electrodes with nanostructured surfaces for electrochemical microsensors. , Physica Status Solidi A-Applications And Materials Science; 2008, Volume 205, Issue 6, pp. 1435-1438.
- [12] Lakowicz J.R.; Principles of Fluorescence Spectroscopy; Springer Science+Business Media, LLC: New York, USA; 2003.

- [13] Lan, H.; Ding, Y.: Ordering, positioning and uniformity of quantum dot arrays.; Elsevier, Ltd., 2012; Nano Today, Volume 7, Issue 2, pp.94–123.
- [14] Lin, Ch.-J.; Lu, Y.-T.; Hsieh, Ch.-H. et al.: Surface modification of highly ordered TiO₂ nanotube arrays for efficient photoelectrocatalytic water splitting.; American Institute of Physics, 2009, Applied Physics Letters, Volume 94.
- [15] Mozalev, A.; Sakairi, M.; Saeki, I.; et al.: Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film.; Elsevier Ltd., 2003; Electrochimica Acta, Volume 48, pp. 3155-3170.
- [16] Mozalev, A.; Smith, A.J.; Borodin, S.; et al.: Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si.; Elsevier Ltd., 2008; Electrochimica Acta, Volume 54, pp. 935-945.
- [17] Rumiche, F.; Wang, H.H.; Hu, W.S.; et al.: Anodized aluminum oxide (AAO) nanowell sensors for hydrogen detection.; 2008, Sensors And Actuators B-Chemical, Volume 134, Issue 2, pp. 869-887.
- [18] Sato, T.; Mizohata, A.; Hashizume, T.: Electrochemical Functionalization of InP Porous Nanostructures with a GOD Membrane for Amperometric Glucose Sensors.; 2010, Journal of the electrochemical society, Volume 157, Issue 2, pp. H165-H169.
- [19] Sharma, R.; Ishihara, H.; Biris, A.S.; et al.: Development of surface engineered nanostructured photoanodes for enhanced photo electrochemical processes.; 2010, IEEE Industry Applications Society Annual Meeting.
- [20] Schroper, F.; Bruggemann, D.; Mourzina, Y.; et al.: Analyzing the electroactive surface of gold nanopillars by electrochemical methods for electrode miniaturization.; 2008, Electrochimica ACTA, Volume 53, Issue 21, pp. 6265-6272.
- [21] Sulka, G.D.: Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. In Nanostructured Materials in Electrochemistry, Eftehkari, A.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008; Chapter 1; ISBN: 978-3-527-31876-6.
- [22] Vorozhtsova, M.; Drbohlavova, J.; Hubalek, J.: Chemical Microsensors with Ordered Nanostructures. In Microsensors, Minin, I.V., Minin, O.V., Eds.; Intech: Rijeka, Croatia, 2011; pp. 143-158.
- [23] Zhang, L.; Han, Y.: Effect of nanostructured titanium on anodization growth of self-organized TiO₂ nanotubes.; IOP Publishing, 2009; Nanotechnology, Volume 21.
- [24] Zhou, H.-B.; Li, G.; Sun, X.-N.; et al.: Integration of Au nanorods with flexible thin-film microelectrode arrays for improved neural interfaces.; 2009, Journal of microelectromechanical systems, Volume 18, Issue 1, pp. 88-96.

9 Zoznam použitých symbolov a skratiek

Al_2O_3	oxid hlinitý
AFM	Atomic Force Microscopy
AAO	anodized aluminium oxide
H_2SO_4	kyselina sírová
Al	hliník
Ti	titan
H_3PO_4	kyselina fosforečná
CrO_3	oxid chrómový
TiO_2	oxid titaničitý
HF	kyselina fluorovodíková
HNO_3	kyselina dusičná
Cl_2	chlór
BCl_3	chlorid boritý
SEM	skenovací elektrónový mikroskop
QDs	kvantové bodky
EDX	energiovo-disperzná rentgenová spektroskopia